



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **94810380.9**

Int. Cl.⁶: **G03F 7/031, C07C 271/20, C08F 2/50, C08B 37/16, C08F 8/30, G02B 1/04**

Anmeldetag: **24.06.94**

Priorität: **02.07.93 CH 2006/93**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.01.95 Patentblatt 95/01

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE

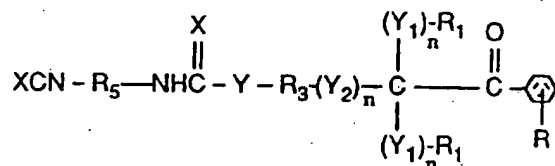
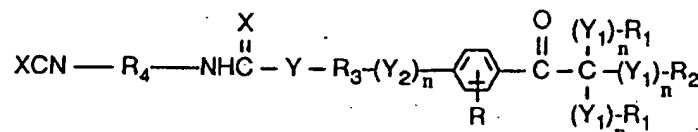
Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

Erfinder: **Chabreck, Peter, Dr.**
Friedrichstrasse 13
CH-4055 Basel (CH)
Erfinder: **Lohmann, Dieter, Dr.**
Mittelweg 56
CH-4142 Münchenstein (CH)

Zeigt Umsetzung von NCO-Verbindungen mit Photoinitiatoren auf Hydroxyphenonbasis unter Verwendung von

Funktionalisierte Photoinitiatoren, Macromere daraus und deren Verwendung.

Verbindungen der Formeln I oder Ia,



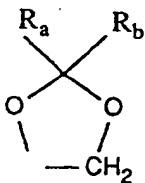
aber Teile 22 auch ohne Katalysator RT

(I), ob das An 1 trifft kann drauf an, ob bei An 1 was reagiert - gemäß der Offenbarung wollte das sein...

(Ia),

- keine 2K-Systeme beschrieben

worin X für O steht; Y O, NH oder NR₆ bedeutet; Y₁ O darstellt; Y₂ für -O-, -O-(O)C-, -C(O)-O- oder -O-C(O)-O- steht; die n unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen; R H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₁-C₁₂-AlkylNH- darstellt; die R₁ und R₂ unabhängig voneinander H, lineares oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Hydroxyalkyl oder C₆-C₁₀-Aryl darstellen, oder zwei Gruppen R₁(Y₁)_n zusammen -(CH₂)_x- bedeuten, oder die Gruppen R₁(Y₁)_n und R₂(Y₁)_n zusammen einen Rest der Formel



bilden; R₃ eine direkte Bindung oder lineares oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl darstellen, das unsubstituiert oder mit -OH substituiert ist und/oder gegebenenfalls mit ein oder mehreren Gruppen -O-, -O-C(O)- oder -O-C(O)-O- unterbrochen ist; R₄ verzweigtes C₃-C₁₈-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₆-C₁₀-Arylen, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl

EP 0 632 329 A1

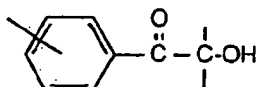
oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₇-C₁₈-Aralkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkylen-C_yH_{2y}- oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes -C_yH_{2y}-(C₃-C₈-Cycloalkylen)-C_yH_{2y}- bedeutet; R₅ unabhängig die gleiche Bedeutung wie R₄ hat oder lineares C₃-C₁₈-Alkylen darstellt; R₆ für lineares oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl steht; x ganze Zahlen von 3 bis 5 bedeutet; y ganze Zahlen von 1 bis 6 bedeutet; R_a und R_b unabhängig voneinander H, C₁-C₈-Alkyl,

C₃-C₈-Cydoalkyl, Benzyl oder Phenyl darstellen; mit den Massgaben, dass n in den Gruppen -(Y₁)_n-R₁ für 0 steht, wenn R₂ H bedeutet; dass in Formel I höchstens zwei Y₁ der -(Y₁)_n-Gruppen O bedeuten sowie n in den anderen -(Y₁)_n-Gruppen für 0 steht; dass in Formel Ia höchstens ein Y₁ der -(Y₁)_n-Gruppen O bedeutet sowie n in der anderen -(Y₁)_n-Gruppe für 0 steht; und dass n in der Gruppe -(Y₂)_n- für 0 steht, wenn R₃ eine direkte Bindung bedeutet.

Die Verbindungen sind Photoinitiatoren, die mit ethylenischen Gruppen funktionalisiert werden können oder an H-aktive Substanzen gebunden werden können, um zum Beispiel Oberflächen mit photopolymerisierbaren Substanzen zu modifizieren.

Die vorliegende Erfindung betrifft mit organischen Diisocyanaten funktionalisierte Hydroxylgruppen enthaltende Acetophenone; Oligomere und Polymere, an die solche funktionalisierte Acetophenone gebunden sind; polymerisierbare Photoinitiatoren; über einen bifunktionellen Diisocyanat-Linker ethylenisch ungesättigte Acetophenone; sowie deren Verwendung als Photoinitiatoren; beschichtete Materialien; und die Verwendung der funktionalisierten Acetophenone zur Modifizierung von Oberflächen.

Die Verbindungen vom Alkylphenontyp oder Hydroxyalkylphenontyp mit dem Strukturelement der Formel (A)

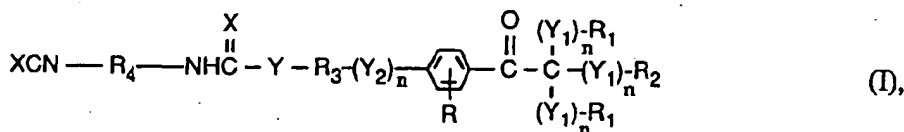


(A)

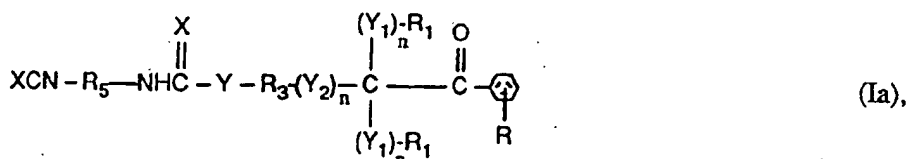
sind hervorragende Photoinitiatoren für die strahleninduzierte Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen. Als besonderer Nachteil werden in vielen Fällen eine Verfärbung (Vergilbung) der gebildeten Polymere und die toxischen Eigenschaften der entstehenden niedermolekularen Fragmente empfunden, die die Gebrauchseigenschaften der so hergestellten Polymere vermindern können. Zur Vermeidung dieses Nachteils und anderer Nachteile solcher monomerer Photoinitiatoren wird in der EP-A-0 281 941 vorgeschlagen, Photoinitiatoren am Phenylkern so zu modifizieren, dass die Photolyseprodukte im resultierenden Polymerverband fest eingebunden werden. Ganz allgemein werden für diesen Zweck auch Isocyanatgruppen als funktionelle Gruppen erwähnt, die über eine Spacergruppe, zum Beispiel eine lineare Alkylengruppe, an den Phenylkern gebunden ist. Die Herstellung solcher Verbindungen bereitet jedoch erhebliche synthetische Probleme, da bei der Umsetzung von linearen Diisocyanaten mit Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen die Bildung von Diaddukten nicht vermieden werden kann und sogar überwiegt.

Es besteht ein Bedarf an einfach herstellbaren funktionellen Photoinitiatoren mit Strukturelementen der Formel (A), die in hoher Reinheit erhältlich sind und sich durch eine hohe Reaktivität und Lagerstabilität auszeichnen, die an geeignete Oligomere oder Polymere zur Herstellung von makromeren Photoinitiatoren mit hohen Wirksamkeiten angelagert werden können, die zur Modifizierung von Oberflächen, besonders Kunststoffoberflächen, durch photoinduzierte Pfropfpolymerisationen geeignet sind, und die auch für biologisch verträgliche Materialien, insbesondere im biomedizinischen Bereich, wie z.B. für Kontaktlinsen, verwendet werden können. Es wurde gefunden, dass man dieses Ziel erreichen kann, wenn man zur Einführung von Isocyanatgruppen Diisocyanate verwendet, die unterschiedlich reaktive Isocyanatgruppen enthalten, mit im Phenylkern der Formel (A) gebundenen funktionellen Gruppen umsetzt, oder die Hydroxygruppe im Strukturelement (A) mit Diisocyanaten umsetzt, und so durch eine hohe Regioselektivität die Bildung von Isomeren und anderen Nebenprodukten unterdrückt.

Ein Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formeln I oder Ia,



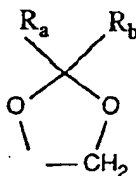
(I),



(Ia),

worin X für O steht; Y O, NH oder NR_6 bedeutet; Y_1 O darstellt; Y_2 für $-\text{O}-$, $-\text{O}-(\text{O})\text{C}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ steht; die n unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen; R H, C_1-C_{12} -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder C_1-C_{12} -AlkylNH- darstellt; die R_1 und R_2 unabhängig voneinander H, lineares oder verzweigtes C_1-C_8 -Alkyl, C_1-C_8 -Hydroxyalkyl oder C_6-C_{10} -Aryl darstellen, oder zwei Gruppen $\text{R}_1-(\text{Y}_1)_n$ zusammen $-(\text{CH}_2)_x$ bedeuten, oder die Gruppen $\text{R}_1-(\text{Y}_1)_n$ und $\text{R}_2-(\text{Y}_1)_n$ zusammen einen Rest der Formel

5



10 bilden; R_3 eine direkte Bindung oder lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -Alkylen darstellt, das unsubstituiert oder mit -OH substituiert ist und/oder gegebenenfalls mit ein oder mehreren Gruppen -O-, -O-C(O)- oder -O-C(O)-O- unterbrochen ist; R_4 verzweigtes C_3 - C_{18} -Alkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_6 - C_{10} -Arylen, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_7 - C_{18} -Aralkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkylen- C_yH_{2y} - oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes $-C_yH_{2y}-(C_3-C_8\text{-Cycloalkylen})-C_yH_{2y}$ - bedeutet; R_5 unabhängig die gleiche Bedeutung wie R_4 hat oder lineares C_3 - C_{18} -Alkylen darstellt; R_6 für lineares oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl steht; x ganze Zahlen von 3 bis 5 bedeutet; y ganze Zahlen von 1 bis 6 bedeutet; R_a und R_b unabhängig voneinander H, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Benzyl oder Phenyl darstellen; mit den Massgaben, dass n in den Gruppen $-(Y_1)_n$ - R_1 für 0 steht, wenn R_2 H bedeutet; dass in Formel I höchstens zwei Y_1 der $-(Y_1)_n$ -Gruppen O bedeuten sowie n in den anderen $-(Y_1)_n$ -Gruppen für 0 steht; dass in Formel Ia höchstens ein Y_1 der $-(Y_1)_n$ -Gruppen O bedeutet sowie n in der anderen $-(Y_1)_n$ -Gruppe für 0 steht; und dass n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ - für 0 steht, wenn R_3 eine direkte Bindung bedeutet.

In einer bevorzugten Ausführungsform steht Y für O.

25 R_6 als Alkyl kann zum Beispiel Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl oder Hexyl sein. Bevorzugt stellt R_6 Methyl dar.

Die Gruppe R enthält als Alkyl, Alkoxy oder AlkylNH- bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, und MethylNH-. Insbesondere bevorzugt steht R für H.

30 R_1 ist als Alkyl bevorzugt linear und enthält bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl. Besonders bevorzugt handelt es sich bei R_1 um Methyl oder Ethyl. R_1 kann als Aryl zum Beispiel Naphthyl und besonders Phenyl bedeuten. Wenn beide Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ - für $-(CH_2)_x$ - stehen, ist x bevorzugt 4 und besonders bevorzugt 5. R_1 ist als Hydroxyalkyl bevorzugt linear und enthält bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Hydroxymethyl und 2-Hydroxyethyl-1-yl.

35 Für R_2 gelten die gleichen Bevorzugungen wie für R_1 . Besonders bevorzugt steht R_2 für H, Methyl oder Ethyl.

R_a und R_b bedeuten bevorzugt unabhängig voneinander H oder C_1 - C_4 -Alkyl, zum Beispiel Methyl oder Ethyl.

40 In einer bevorzugten Untergruppe bedeutet R_1 bevorzugt Ethyl und besonders bevorzugt Methyl oder die beiden Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ - zusammen Pentamethylen, steht n in der Gruppe $-(Y_1)_n$ - R_2 bevorzugt für 0, stellt R_2 bevorzugt Methyl, Hydroxymethyl oder H dar und steht R für H.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform stehen in der Gruppe $-(Y_1)_n$ - R_2 Y_1 für O, n für 1 und R_2 für H. Insbesondere steht in diesem Fall n in den Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ - für 0.

45 R_3 enthält als Alkylen bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome und bevorzugt ist das Alkylen linear. Einige Beispiele sind Methylen, Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen und Octylen. Bevorzugt sind Methylen, Ethylen, 1,3-Propylen und 1,4-Butylen. Ganz besonders bevorzugt stellt R_3 Ethylen dar, oder eine direkte Bindung, wobei n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ - für 0 steht.

50 Bei R_3 als mit Hydroxy substituiertem Alkylen kann es sich zum Beispiel insbesondere um 2-Hydroxy-1,3-propylen oder auch um 2-Hydroxy-1,3- oder 1,4-butylen handeln. Mit -O- unterbrochenes und gegebenenfalls mit -OH substituiertes Alkylen ist zum Beispiel $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $[-CH(CH_3)CH_2-O-CH(CH_3)CH_2-]$, $-CH(CH_3)CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH(C_2H_5)CH_2-O-CH_2CH_2-$, $[-CH(C_2H_5)CH_2-O-CH(C_2H_5)CH_2-]$ oder $-CH_2CH_2CH_2CH_2-O-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ und $-CH_2CH(OH)CH_2-O-CH_2CH_2-$. Mit -O-C(O)- oder -C(O)-O- unterbrochenes Alkylen ist zum Beispiel $-CH_2CH_2-C(O)-O-CH_2-$ oder $-CH_2CH_2-O-C(O)-CH_2-$. Mit -O-C(O)-O- unterbrochenes Alkylen ist zum Beispiel $-CH_2CH_2-O-C(O)-O-CH_2CH_2-$ oder $-CH_2CH_2-O-C(O)-O-CH_2-$.

Bei den Substituenten C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_4 -Alkoxy handelt es sich vorzugsweise um Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy.

R₄ enthält als verzweigtes Alkylen bevorzugt 3 bis 14 und besonders bevorzugt 4 bis 10 C-Atome. Beispiele für Alkylen sind 1,2-Propylen, 2-Methyl- oder 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 1,2-, 1,3- und 2,3-Butylen, 2-Methyl- oder 2,3-Dimethyl-1,4-butylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Pentylen, 2-Methyl- oder 3-Methyl- oder 4-Methyl- oder 2,3-Dimethyl- oder 2,4-Dimethyl- oder 3,4-Dimethyl- oder 2,3,4-Trimethyl- oder 2,2,3-Trimethyl- 2,2,4-Trimethyl- oder 2,2,3,3-Tetramethyl- oder 2,2,3,4-Tetramethyl-1,5-pentylen, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Hexylen, 2-Methyl- oder 3-Methyl- oder 4-Methyl- oder 2,2-Dimethyl- oder 3,3-Dimethyl- oder 2,3-Dimethyl- oder 2,4-Dimethyl- oder 3,4-Dimethyl- oder 2,2,3-Trimethyl- oder 2,2,4-Trimethyl- oder 2,2,5-Trimethyl- oder 2,3,4-Trimethyl- oder 2,2,4,5-Tetramethyl-1,6-hexylen, 1,2-, 1,3-, 1,4- 1,5 oder 1,6-Heptylen, 2-Methyl- oder 3-Methyl- oder 4-Methyl- oder 5-Methyl- oder 2,2-Dimethyl- oder 3,3-Dimethyl- oder 2,3-Dimethyl- oder 2,4-Dimethyl- oder 3,4-Dimethyl- oder 2,2,3-Trimethyl- oder 2,2,4-Trimethyl- oder 2,2,5-Trimethyl- oder 2,2,6-Trimethyl- oder 2,3,4-Trimethyl- oder 2,4,5-Trimethyl- oder 2,4,6-Trimethyl- oder 2,2,4,5-Tetramethyl-1,7-heptylen, 1,2-, 1,3-, 1,4- 1,5- 1,6- oder 1,7-Octylen, 2-Methyl- oder 3-Methyl- oder 4-Methyl- oder 5-Methyl- oder 6-Methyl- oder 7-Methyl- oder 2,2-Dimethyl- oder 3,3-Dimethyl- oder 2,3-Dimethyl- oder 2,4-Dimethyl- oder 3,4-Dimethyl- oder 2,6-Dimethyl- oder 2,7-Dimethyl- oder 2,2,4-Trimethyl- oder 2,2,5-Trimethyl- oder 2,2,6-Trimethyl- oder 2,2,5,6-Tetramethyl-1,8-Octylen, 1,2-, 1,3-, 1,4- 1,5- 1,6-, 1,7- oder 1,8-Nonylen, 2-Methyl- oder 3-Methyl- oder 4-Methyl- oder 5-Methyl- oder 6-Methyl- oder 7-Methyl- oder 8-Methyl- oder 2,2-Dimethyl- oder 3,3-Dimethyl- oder 2,3-Dimethyl- oder 2,4-Dimethyl- oder 3,4-Dimethyl- oder 2,6-Dimethyl- oder 2,7-Dimethyl- oder 2,8-Dimethyl- oder 2,2,4-Trimethyl- oder 2,2,5-Trimethyl- oder 2,2,6-Trimethyl- oder 2,2,7-Trimethyl- oder 2,2,8-Trimethyl-nonylen, 1,2-, 1,3-, 1,4- 1,5- 1,6-, 1,7-, 1,8- oder 1,9-Decylen, 2-Methyl- oder 3-Methyl- oder 4-Methyl- oder 5-Methyl- oder 6-Methyl- oder 7-Methyl- oder 8-Methyl- oder 9-Methyl- oder 2,2-Dimethyl- oder 3,3-Dimethyl- oder 2,3-Dimethyl- oder 2,4-Dimethyl- oder 3,4-Dimethyl- oder 2,6-Dimethyl- oder 2,7-Dimethyl- 2,8-Dimethyl- oder 2,9-Dimethyl-1,10-decylen, 1,2-, 1,3-, 1,4- 1,5- 1,6-, 1,7-, 1,8-, 1,9- oder 1,10-Undecylen, 2-Methyl- oder 3-Methyl- oder 4-Methyl- oder 5-Methyl- oder 6-Methyl- oder 7-Methyl- oder 8-Methyl- oder 9-Methyl- oder 10-Methyl-1,11-undecylen, 1,4- 1,5- 1,6-, 1,7-, 1,8-, 1,9-, 1,10- oder 1,11-Dodecylen.

25 Einige bevorzugte verzweigte Alkylreste sind 2,2-Dimethyl-1,4-butylen, 2,2-Dimethyl-1,5-pentilen, 2,2,3- oder 2,2,4-trimethyl-1,5-pentilen, 2,2-Dimethyl-1,6-hexylen, 2,2,3- oder 2,2,4- oder 2,2,5-Trimethyl-1,6-hexylen, 2,2-Dimethyl-1,7-heptylen, 2,2,3- oder 2,2,4- oder 2,2,5- oder 2,2,6-Trimethyl-1,7-heptylen, 2,2-Dimethyl-1,8-octylen, 2,2,3- oder 2,2,4- oder 2,2,5- oder 2,2,6- oder 2,2,7-Trimethyl-1,8-octylen.

30 Wenn das Arylen substituiert ist, befindet sich ein Substituent vorzugsweise in Orthostellung zu einer Isocyanatgruppe. Beispiele für substituiertes Arylen sind 1-Methyl-2,4-phenylen, 1,5-Dimethyl-2,4-phenylen, 1-Methoxy-2,4-phenylen und 1-Methyl-2,7-naphthylen.

³⁵ R₄ als Aralkylen ist bevorzugt Naphthylalkylen und besonders bevorzugt Phenylalkylen. Die Alkylengruppe im Aralkylen enthält bevorzugt 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 6 und insbesondere bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Ganz besonders bevorzugt stellt die Alkylengruppe im Aralkylen Methyl oder Ethyl dar. Einige Beispiele sind 1,3- oder 1,4-Benzyl, Naphth-2-yl-7-methyl, 6-Methyl-1,3- oder 1,4-benzyl, 6-Methoxy-1,3- oder 1,4-benzyl.

Wenn R₄ Cycloalkylen ist, handelt es sich bevorzugt um C₅- oder C₆-Cycloalkylen, das unsubstituiert oder mit Methyl substituiert ist. Einige Beispiele sind 1,3-Cyclobutyl, 1,3-Cyclopentyl, 1,3- oder 1,4-Cyclohexyl, 1,3- oder 1,4-Cycloheptyl, 1,3- oder 1,4- oder 1,5-Cyclooctyl, 4-Methyl-1,3-Cyclopentyl, 4-Methyl-1,3-Cyclohexyl, 4,4-Dimethyl-1,3-Cyclohexyl, 3-Methyl- oder 3,3-Dimethyl-1,4-Cyclohexyl, 3,5-Dimethyl-1,3-Cyclohexyl, 2,4-Dimethyl-1,4-Cyclohexyl.

Wenn R₄ Cycloalkylen-C₇H_{2y}- bedeutet, handelt es sich bevorzugt um Cyclopentylen-C₇H_{2y}- und besonders um Cyclohexylen-C₇H_{2y}-, das unsubstituiert oder mit vorzugsweise 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, substituiert ist. In der Gruppe -C₇H_{2y}- steht y bevorzugt für ganze Zahlen von 1 bis 4. Bevorzugter stellt die Gruppe -C₇H_{2y}- Ethylen und besonders bevorzugt Methylen dar. Einige Beispiele sind Cyclopent-1-yl-3-methylen, 3-Methyl-cyclopent-1-yl-3-methylen, 3,4-Dimethyl-cyclopent-1-yl-3-methylen, 3,4,4-Trimethyl-cyclopent-1-yl-3-methylen, Cyclohex-1-yl-3- oder -4-methylen, 3- oder 4- oder 5-Methyl-cyclohex-1-yl-3- oder -4-methylen, 3,4- oder 3,5-Dimethyl-cyclohex-1-yl-3- oder -4-methylen, 3,4,5- oder 3,4,4- oder 3,5,5-Trimethyl-cyclohex-1-yl-3- oder -4-methylen.

Wenn R_4 - C_6H_{12} -Cycloalkylen- C_6H_{12} - bedeutet, handelt es sich bevorzugt um $-C_6H_{12}$ -Cyclopentylen- C_6H_{12} - und besonders um $-C_6H_{12}$ -Cyclohexylen- C_6H_{12} -, das unsubstituiert oder mit vorzugsweise 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, substituiert ist.

55 In der Gruppe -C_yH_{2y}- steht y bevorzugt für ganze Zahlen von 1 bis 4. Bevorzugter stellen die Gruppen -C_yH_{2y}- Ethylen und besonders bevorzugt Methylen dar. Einige Beispiele sind Cyclopentan-1,3-dimethylen, 3-Methyl-cyclopentan-1,3-dimethylen, 3,4-Dimethylcyclopentan-1,3-dimethylen, 3,4,4-Trimethyl-cyclopentan-1,3-dimethylen, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen, 3- oder 4- oder 5-Methyl-cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen, 3,4- oder 3,5-Dimethyl-cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen, 3,4,5- oder 3,4,4- oder 3,5,5-Trime-

thyl-cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen.

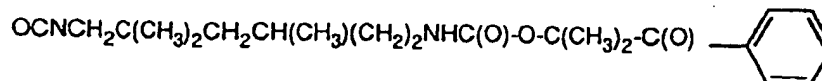
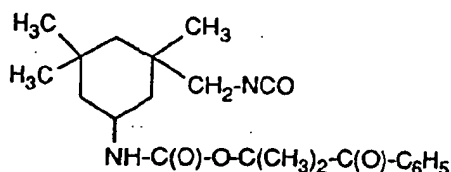
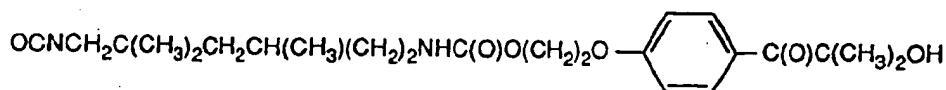
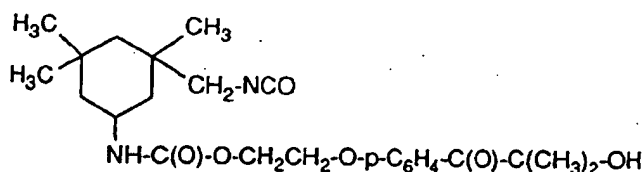
Wenn R_5 die gleiche Bedeutung wie R_4 hat, gelten auch die zuvor für R_4 angegebenen Bevorzugungen. R_5 enthält als lineares Alkylen bevorzugt 3 bis 12 und besonders bevorzugt 3 bis 8 C-Atome. Einige Beispiele für lineares Alkylen sind 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen, 1,10-Decylen, 1,11-Undecylen, 1,12-Dodecylen, 1,14-Tetradecylen und 1,18-Octadecylen.

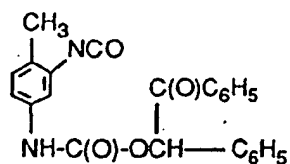
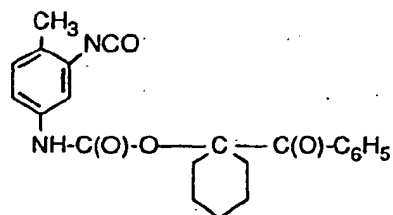
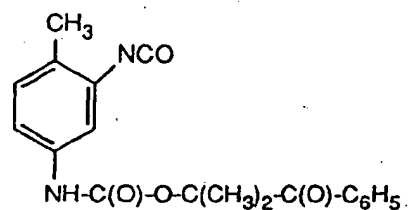
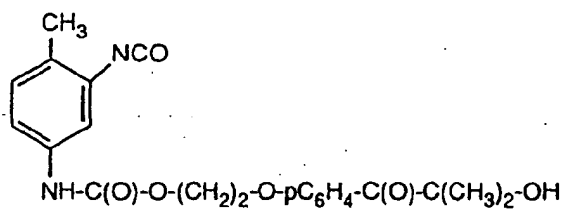
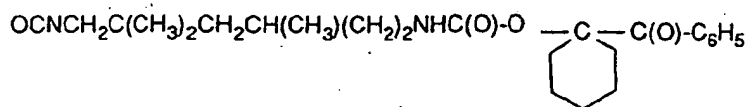
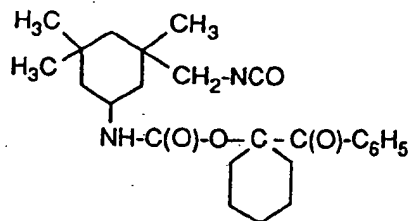
Eine bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formeln I und Ia sind solche, worin in den Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ n für 0 steht, X, Y, Y_2 und Y_1 in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n$ je O bedeuten, n in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n$ für 0 oder 1 steht, R_1 C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeuten oder die Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ zusammen Tetramethylen oder Pentamethylen darstellen, R_2 C₁-C₄-Alkyl oder H darstellt, R Wasserstoff bedeutet, n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 0 oder 1 steht, R_3 lineares oder verzweigtes C₂-C₄-Alkylen darstellt oder eine direkte Bindung bedeutet, wobei n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 0 steht, R_4 verzweigtes C₅-C₁₀-Alkylen, Phenylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenylen, Benzylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Benzylen, Cyclohexylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen, Cyclohexyl-C₆H₂- oder -C₆H₂-Cyclohexyl-C₆H₂- oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl-C₆H₂- oder -C₆H₂-Cyclohexyl-C₆H₂- bedeutet, R_5 die für R_4 angegebenen Bedeutungen hat oder lineares C₃-C₁₀-Alkylen darstellt, und y für 1 oder 2 steht.

Eine besonders bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formeln I und Ia sind solche, worin in den Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ und $-(Y_2)_n$ n für 0 steht, X, Y, Y_2 und Y_1 in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n$ je O bedeuten, n in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n$ für 0 oder 1 steht, R_1 Methyl oder Phenyl bedeutet oder die Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ zusammen Pentamethylen darstellen, R_2 Methyl oder H darstellt, R Wasserstoff bedeutet, n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 1 steht und R_3 Ethylen darstellt oder n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 0 steht und R_3 eine direkte Bindung bedeutet, R_4 verzweigtes C₅-C₁₀-Alkylen, Phenylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenylen, Benzylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Benzylen, Cyclohexylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen, Cyclohexyl-CH₂- oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl-CH₂- bedeutet, und R_5 die für R_4 angegebenen Bedeutungen hat oder lineares C₅-C₁₀-Alkylen darstellt.

Bei den Gruppen R_4 und R_5 handelt es sich insbesondere um solche, die die Reaktivität der XCN-Gruppe vermindern, was im wesentlichen durch eine sterische Hinderung an mindestens einem benachbarten C-Atom erreicht wird. Bevorzugt sind R_4 und R_5 daher in α - oder besonders β -Stellung zur XCN-Gruppe verzweigtes Alkylen, oder in mindestens einer α -Stellung wie definiert substituierte cyclische Kohlenwasserstoffreste.

Einige Beispiele für besonders bevorzugte Verbindungen sind

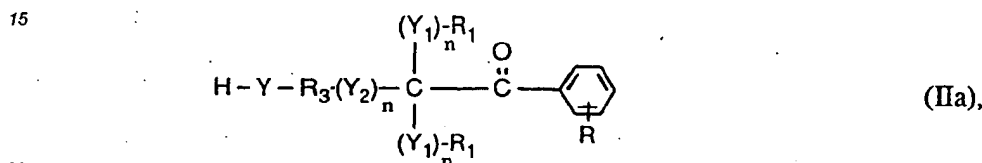
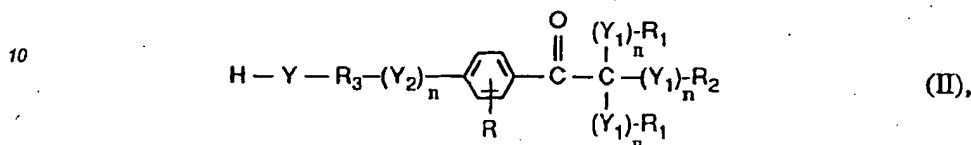




55 Die Verbindungen der Formeln I und Ia können in an sich bekannter Weise durch die Umsetzung von Diisocyanaten mit den entsprechenden H-aciden Photoinitiatoren hergestellt werden. Die Verbindungen werden in hohen Ausbeuten und Reinheiten erhalten, selbst wenn im Photoinitiator gleichzeitig zwei verschieden reaktive H-acide Gruppen zugegen sind, zum Beispiel 2 OH-Gruppen. Besonders vorteilhaft ist es, Diisocyanate mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität zu verwenden, weil hiermit die Bildung von Isomeren und

Diaddukten weitgehend unterdrückt werden kann. Die unterschiedliche Reaktivität kann zum Beispiel wie zuvor beschrieben durch eine sterische Hinderung bewirkt werden. Die unterschiedliche Reaktivität kann auch durch eine Verkappung einer Isocyanatgruppe im Diisocyanat erzielt werden, zum Beispiel mit Carbonsäuren oder Hydroxylamin.

5. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formeln I und Ia, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindung der Formel II oder IIa



20 worin Y, Y₁, Y₂, R, R₁, R₂, R₃ und n die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, in einem inerten organischen Lösungsmittel mit einem Diisocyanat der Formel III oder IIIa oder einem solchen gegebenenfalls monoverkapp-
ten Diisocyanat,



worin R₄, R₅ und X die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt, insbesondere bei einer Temperatur von bis zu 40°C, bevorzugt bei Raumtemperatur.

30 Verkappungsmittel sind aus der Urethanchemie bekannt. Es kann sich zum Beispiel um Phenole (Kresol, Xylenol), Lactame (ε-Caprolactam), Oxime (Acetoxim, Benzophenonoxim), H-aktive Methylenverbindungen (Diethylmalonat, Ethylacetoacetat), Pyrazole oder Benzotriazole handeln. Verkappungsmittel sind zum Beispiel von Z. W. Wicks, Jr. in Progress in Organic Coatings, 9 (1981), Seiten 3-28 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel II und IIa sind bekannte Photoinitiatoren vom Hydroxyalkylphenontyp und in der Literatur beschrieben [siehe zum Beispiel H. F. Gruber, Prog. Polym. Sci., Vol. 17, Seiten 953 bis 1044 (1992), Pergamon Press Ltd.]. Bei den Isocyanaten handelt es sich um aus der Polyurethanchemie wohlbe-
35 kannte Verbindungen.

Geeignete inerte Lösungsmittel sind aprotische vorzugsweise polare Lösungsmittel wie zum Beispiel Kohlenwasserstoffe (Petrolether, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol), Halogenkohlenwasserstoffe (Chloroform, Methylenchlorid, Trichlorethan, Tetrachlorethan, Chlorbenzol), Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan), Ketone (Aceton, Dibutylketon, Methyl-isobutylketon), Carbonsäureester und Lactone (Essigsäureethylester, Butyrolacton, Valerolacton), alkylierte Carbonsäureamide (N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon), Nitrile (Acetonitril), Sulfone und Sulfoxide (Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon). Bevorzugt werden polare Lösungsmittel verwendet.

40 Die Reaktanden werden vorteilhaft in äquimolaren Mengen eingesetzt. Die Reaktionstemperatur kann zum Beispiel von 0 bis 200 °C betragen. Bei der Verwendung von Katalysatoren können die Temperaturen zweckmässig im Bereich von 0 bis 50 °C liegen, vorzugsweise bei Raumtemperatur. Geeignete Katalysatoren sind zum Beispiel Metallsalze wie Alkalimetallsalze von Carbonsäuren, tertiäre Amine, zum Beispiel (C₁-C₆-Alkyl)₃N (Triethylamin, Tri-n-butylamin), N-Methylpyrrolidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylpiperidin, Pyridin und 1,4-Diaza-bicyclooctan. Als besonders effektiv haben sich Zinnsalze erwiesen, besonders Alkylzinnsalze von Carbonsäuren wie zum Beispiel Dibutylzinndilaurat und Zinndioctoat. Sofern die Verbindungen der Formeln II und Ia mindestens zwei Hydroxylgruppen enthalten, wird die Reaktion aus Gründen der Selektivität zweckmässig bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Isolierung und Reinigung der hergestellten Verbindungen erfolgt nach bekannten Verfahren wie zum Beispiel Extraktion, Kristallisation, Umkristallisation oder chromatographische Reinigungsmethoden. Die Verbindungen werden in hohen Ausbeuten und Reinheiten erhalten. Die Ausbeuten bei nicht optimierten Verfahren können über 85 % der Theorie betragen.

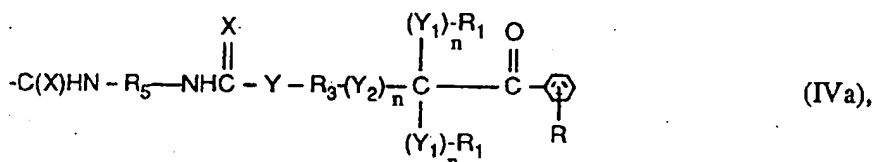
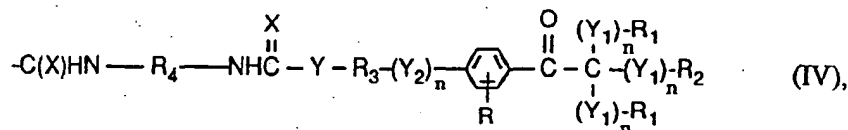
Die Verbindungen der Formeln I und Ia eignen sich hervorragend als Photoinitiatoren für ethylenisch ungesättigte radikalisch polymerisierbare Verbindungen, besonders solche, die zusätzlich H-aktive Gruppen wie

d. R. ohne Katalysator
ist Mischung
bei RT stabil

zum Beispiel OH-, -COOH, -CONH- oder NH-Gruppen enthalten. In diesem Fall werden die Photoinitiatoren über die Isocyanatgruppe und die photochemischen Zerfallsprodukte (Radikalstarter beziehungsweise Kettenabbrucher) weitgehend an die gebildeten Polymeren kovalent gebunden und eine damit verbundene Verminderung der Gebrauchseigenschaften wirksam verhindert. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Verbindungen der Formeln I und Ia als Photoinitiatoren für ethylenisch ungesättigte radikalisch polymerisierbare Verbindungen, besonders solche, die zusätzlich H-aktive Gruppen enthalten.

Die Verbindungen der Formeln I und Ia eignen sich auch hervorragend zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Photoinitiatoren durch Umsetzung mit funktionellen Oligomeren oder Polymeren, die aktive H-Atome enthalten, zum Beispiel OH- oder NH-Gruppen. Diese makromeren Photoinitiatoren zeichnen sich durch eine gute Verträglichkeit und hohe Wirksamkeiten aus, wobei die photochemischen Zerfallsprodukte wie schon ausgeführt zum Beispiel als Kettenstarter oder -abbrucher kovalent in den gebildeten Polymeren eingebunden sind, so dass eine lange Gebrauchsdauer gewährleistet ist. Als weiterer Vorteil ist die besondere Struktur der Photopolymerisate anzugeben, da die Polymerketten auf dem makromeren Photoinitiator aufwachsen, wodurch sich weitere vorteilhafte Gebrauchseigenschaften ergeben. Mit der Wahl der Oligomeren beziehungsweise Polymeren lassen sich so gezielt im Photopolymer gewünschte Eigenschaften einstellen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Oligomere und Polymere mit an das Oligomer- oder Polymerückgrat gegebenenfalls über eine Brückengruppe gebundenen H-aktiven Gruppen -OH und/oder -NH-, oder mit im Oligomer- oder Polymerrückgrat gebundenen H-aktiven -NH-Gruppen, deren H-Atome teilweise oder vollständig durch Reste der Formeln IV und/oder IVa



substituiert sind, worin R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, X, Y, Y₁, Y₂ und n die zuvor angegebenen Bedeutungen haben.

Bei den H-aktiven Gruppen handelt es sich vorzugsweise um -COOH, OH- oder -NH-Gruppen.

Die Oligomeren können ein mittleres Molekulargewicht von 300 bis 10 000 Dalton aufweisen und enthalten bevorzugt mindestens 3, bevorzugter 3 bis 50 und besonders bevorzugt 5 bis 20 Struktureinheiten. Der Übergang zwischen Oligomeren und Polymeren ist bekannterweise fließend und nicht genau abzugrenzen. Die Polymeren können 50 bis 10 000, bevorzugter 50 bis 5 000 Struktureinheiten enthalten und ein mittleres Molekulargewicht von 10 000 bis 1 000 000, bevorzugt 10 000 bis 5000 000 aufweisen. Die Oligomeren und Polymeren können auch bis zu 95 Mol-%, bevorzugter 5 bis 90 Mol-% comonomere Struktureinheiten ohne H-aktive Gruppen enthalten, bezogen auf das Polymer.

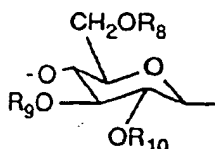
Bei den Oligomeren und Polymeren mit H-aktiven Gruppen kann es sich um natürliche oder synthetische Oligomere oder Polymere handeln.

Natürliche Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Oligo- und Polysaccharide oder deren Derivate, Proteine, Glycoproteine, Enzyme und Wachstumsfaktoren. Einige Beispiele sind Cyclodextrine, Stärke, Hyaluronsäure, deacetylierte Hyaluronsäure, Chitosan, Trehalose, Cellobiose, Maltotriose, Maltotriose, Maltotriose, Chitohexaose, Agarose, Chitin 50, Amylose, Glucane, Heparin, Xylan, Pectin, Galactan, Glycosaminoglycane, Dextran, aminiertes Dextran, Cellulose, Hydroxyalkylcellulosen, Carboxylalkylcellulosen, Heparin, Fucoidan, Chondroitinsulfat, sulfatierte Polysaccharide, Mucopolysaccharide, Gelatine, Zein, Collagen, Albumin, Globulin, Bilirubin, Ovalbumin, Keratin, Fibronectin und Vitronectin, Pepsin, Trypsin und Lysozyme.

Bei den synthetischen Oligomeren und Polymeren kann es sich um die Gruppen -COOH, -OH, -NH₂ oder -NHR₇ enthaltende Substanzen handeln, wobei R₇ C₁-C₆-Alkyl bedeutet. Es kann sich zum Beispiel um verseifte Polymerisate von Vinylestern oder -ethern (Polyvinylalkohol) hydroxylierte Polydiolefine wie z.B. Polybutadien, Polyisopren oder Chloropren; Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure sowie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide oder Polymethacrylamide mit Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylresten in der Ester-

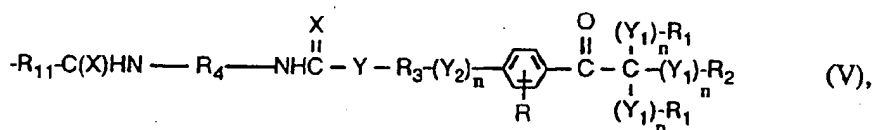
gruppe oder Amidgruppe; Polysiloxane mit Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylgruppen; Polyether aus Epoxiden oder Glycidylverbindungen und Diolen; Polyvinylphenole oder Copolymere von Vinylphenol und olefinischen Comonomeren; sowie Copolymerisate von mindestens einem Monomer aus der Gruppe Vinylalkohol, Vinylpyrrolidon, Acrylsäure, Methacrylsäure, oder Hydroxyalkyl oder Aminoalkyl enthaltenden Acrylaten, Methacrylaten, oder Acrylamid oder Methacrylamid, oder hydroxylierten Diolefinen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren wie z.B. Acrylnitril, Olefinen, Diolefinen, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Styrol, α -Methylstyrol, Vinylethern und Vinylestern; Polyoxaalkylene mit endständigen OH- oder Aminoalkoxygruppen handeln.

Bevorzugte Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Cyclodextrine mit insgesamt 6 bis 8 einen Ring bildenden Glucosestruktureinheiten oder Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylderivaten oder Glucose- oder Maltose-substituierten Derivaten, wovon mindestens eine Struktureinheit der Formel XVI entspricht,

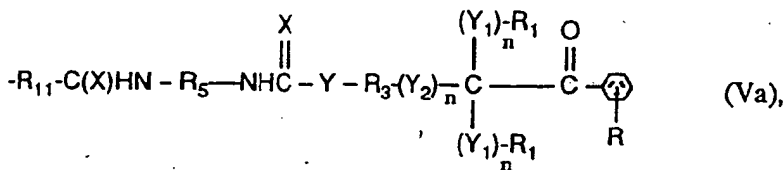


(XVI),

worin R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander H, C_1 - C_4 -Alkyl, besonders Methyl, C_2 - C_6 -Acyl, besonders Acetyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl, besonders Hydroxymethyl oder 2-Hydroxy-eth-1-yl, C_2 - C_{10} -Aminoalkyl und besonders C_2 - C_4 -Aminoalkyl, zum Beispiel 2-Amino-eth-1-yl oder 3-Aminoprop-yl oder 4-Aminobut-1-yl bedeuten, und mindestens einer der Reste R_8 , R_9 und R_{10} einen Rest der Formeln V und/oder Va



(V),



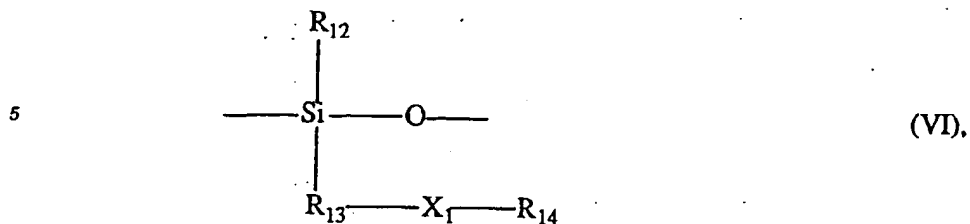
(Va),

darstellen, worin R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , X , Y , Y_1 , Y_2 und n die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, und R_{11} eine direkte Bindung, $-(C_1-C_4\text{-Alkylen-O})$ - oder $-(C_2-C_{10}\text{-Alkylen-NH})$ - darstellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten mindestens die Hälfte der Glucoseeinheiten bis alle 6 bis 8 der Glucoseeinheiten mindestens einen Rest der Formeln V oder Va. Für R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , X , Y , Y_1 , Y_2 und n gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen. R_{11} steht bevorzugt für eine direkte Bindung, $-\text{CH}_2\text{-O-}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-}$.

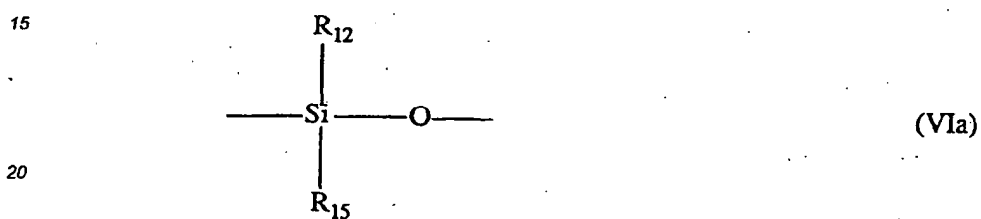
Andere bevorzugte Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Oligo- und Polysiloxane mit OH- oder NH_2 -Gruppen in Alkylendgruppen oder -seitenketten, deren H-Atome mit einem erfindungsgemässen Photoinitiator substituiert sind. Es kann sich um statistische oder Blockoligomere oder Blockpolymere handeln. Bevorzugtere Oligomere und Polymere sind solche, die

a) 5 bis 100 Mol-% Strukturelemente der Formel VI

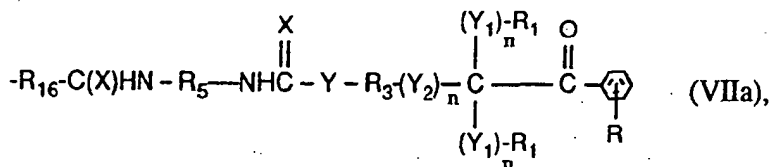
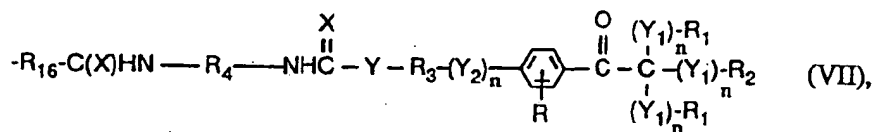


und

b) 95 bis 0 Mol-% Strukturelemente der Formel VIa

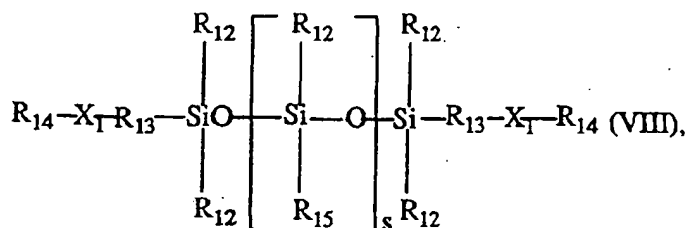


enthalten, bezogen auf das Oligomer oder Polymer, worin R_{12} gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit F substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, Vinyl, Allyl oder Phenyl, bevorzugt Methyl oder Trifluormethyl darstellt, R_{13} C_2 - C_6 -Alkylen, bevorzugt 1,3-Propylen bedeutet, R_{15} die Bedeutung von R_{12} hat oder $-R_{13}-X_1-H$ oder $-R_{13}-X_1-R_{16}-H$ darstellt, X_1 für -O- oder -NH- steht, und R_{14} für einen Rest der Formeln VII oder VIIa steht,

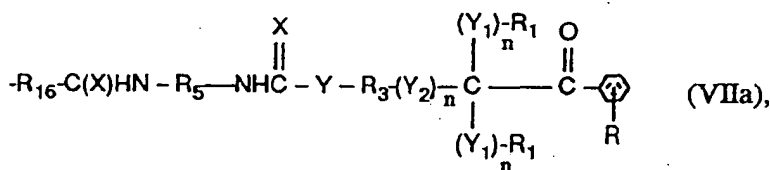
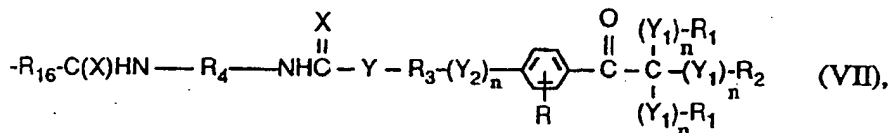


worin R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , X , Y , Y_1 , Y_2 und n die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, und R_{16} eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-C(O)-(CHOH)_r-CH_2-O-$ darstellt, worin r für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht. Für R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , X , Y , Y_1 , Y_2 und n gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen. X_1 steht bevorzugt für -NH-.

Bevorzugte oligomere oder polymere Siloxane sind auch solche der Formel VIII



worin R_{12} gegebenenfalls teilweise oder vollständig mit F substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, Vinyl, Allyl oder Phenyl, bevorzugt Methyl darstellt, R_{13} C_2 - C_6 -Alkylen, bevorzugt 1,3-Propylen bedeutet, R_{15} die Bedeutung von R_{12} hat oder $-R_{13}-X_1-H$ oder $-R_{13}-X_1-R_{16}-H$ darstellt, X_1 für -O- oder -NH- steht, und R_{14} für einen Rest der Formeln VII oder VIIa steht,



worin $R, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, X, Y, Y_1, Y_2$ und n die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, und R_{16} eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-C(O)-(CHOH)_r-CH_2-O-$ darstellt, worin r für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht. Für $R, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, X, Y, Y_1, Y_2$ und n gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen. X_1 steht bevorzugt für -NH-.

Andere bevorzugte Oligomere und Polymere sind solche auf der Basis von Oligo- und Polyvinylalkohol, in denen die H-Atome in den OH-Gruppen teilweise oder ganz mit einem Rest der Formeln V oder Va substituiert sind. Es kann sich um Homopolymere mit $-CH_2CH(OH)-$ Struktureinheiten oder um Copolymere mit anderen mono- oder bivalenten Struktureinheiten von Olefinen handeln.

Bevorzugter sind solche Oligomere und Polymere, welche

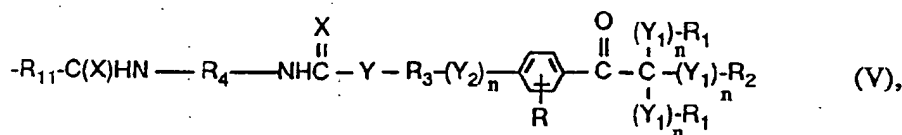
a) 5 bis 100 Mol-% Struktureinheiten der Formel IX

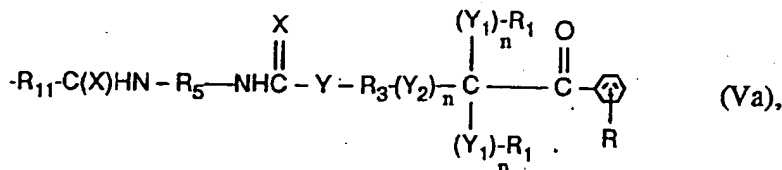


und b) 95 bis 0 Mol-% Struktureinheiten der Formel X



enthalten, worin R_{17} einen Rest der Formel V oder Va





darstellt, worin R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, X, Y, Y₁, Y₂ und n die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, und R₁₁ eine direkte Bindung, -(C₁-C₄-Alkyl-O)- oder -(C₂-C₁₀-Alkyl-NH)- darstellt; R₁₈ für H, C₁-C₆-Alkyl, -COOR₂₁ oder -COO[⊖] steht, R₁₉ H, F, Cl, CN oder C₁-C₆-Alkyl bedeutet, und R₂₀ H, OH, R₁₁-H, F, Cl, CN, R₂₁-O-, C₁-C₁₂-Alkyl, -COO[⊖], -COOR₁₀, -OCO-R₁₀, Methylphenyl oder Phenyl darstellt, wobei R₂₁ C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₇-Cydoalkyl, (C₁-C₁₂-Alkyl)-C₅-C₇-cydoalkyl, Phenyl, (C₁-C₁₂-Alkyl)phenyl, Benzyl oder (C₁-C₁₂-Alkyl)benzyl darstellt.

R₁₈ steht bevorzugt für H. Bedeutet R₁₈ Alkyl, so handelt es sich bevorzugt um Methyl oder Ethyl. Bedeutet R₁₈-COOR₂₁, so stellt R₂₁ bevorzugt C₁-C₁₂-, besonders C₁-C₆-Alkyl dar.

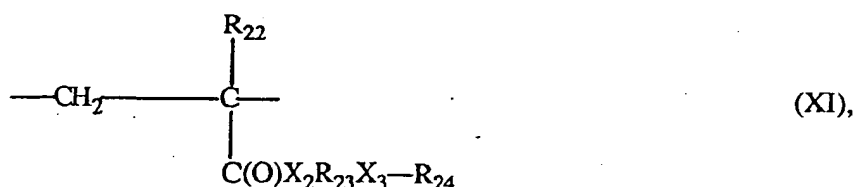
Bedeutet R₁₉ Alkyl, so handelt es sich bevorzugt um C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl und n-Butyl. R₁₉ steht bevorzugt für H, Cl oder C₁-C₄-Alkyl.

Bedeutet R₂₀ die Gruppe R₂₁-O-, so stellt R₂₁ bevorzugt C₁-C₁₂-, besonders C₁-C₆-Alkyl dar. Bedeutet R₂₀ Alkyl, so enthält es bevorzugt 1 bis 6, besonders 1 bis 4 C-Atome. Bedeutet R₂₀ die Gruppe -COOR₂₁, so stellt R₂₁ bevorzugt C₁-C₁₂-, besonders C₁-C₆-Alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl dar. Bedeutet R₂₀ die Gruppe -OCO-R₂₁, so stellt R₂₁ bevorzugt C₁-C₁₂-, besonders C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl dar.

In einer bevorzugten Ausführungsform stehen R₁₈ für H, R₁₉ für H, F, Cl, Methyl oder Ethyl, und R₂₀ für H, OH, F, Cl, CN, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Hydroxyalkoxy, -COO-C₁-C₆-Alkyl, -OOC-C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl.

Besonders bevorzugt sind solche Oligomeren und Polymeren, worin R₁₈ H bedeutet, R₁₉ H oder Methyl darstellt, und R₂₀ H, OH, CN, Methyl, OCH₃, O(CH₂)₁OH oder -COOCH₃ bedeutet, und t für ganze Zahlen von 2 bis 6 steht.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Oligomeren und Polymeren sind teilweise oder vollständig hydroxyalkylierte Oligo- oder Polyacrylate oder -methacrylate beziehungsweise -acrylamide oder -methacrylamide, in denen die primäre Hydroxylgruppe beziehungsweise Aminogruppe durch Reste der Formeln VII oder VIII substituiert sind. Sie können zum Beispiel 5 bis 100 Mol-% Struktureinheiten der Formel XI

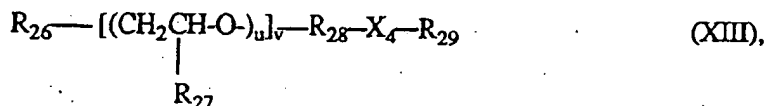


und 95 bis 0 Mol-% Struktureinheiten der Formel XII



enthalten, worin R₂₂ H oder Methyl bedeutet, X₂ und X₃ unabhängig voneinander -O- oder -NH- darstellen, R₂₃ für -(CH₂)_c- steht und c ganze Zahlen von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 6 bedeutet, R₂₄ einen Rest der Formeln VII oder VIII darstellt, R₁₈ und R₁₉ die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, und R₂₅ die gleiche Bedeutung wie R₂₀ hat oder -C(O)X₂R₂₃X₃H bedeutet. Für R₂₄, R₁₈, R₁₉ und R₂₀ gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen. Für X₂ und X₃ gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen.

Andere bevorzugte Oligomere und Polymere sind solche aus Polyalkylenoxiden, in denen die H-Atome der endständige OH- oder -NH₂-Gruppen teilweise oder vollständig mit Resten der Formeln VII oder VIIa substituiert sind. Es kann sich zum Beispiel um solche der Formel XIII mit gleichen oder verschiedenen wiederkehrenden Struktureinheiten -[CH₂CH(R₂₇)-O]- handeln,



worin R₂₆ die Gruppe R₂₉-X₄- darstellt oder der v-wertige Rest eines Alkohols oder Polyols mit 1 bis 20 C-Atomen ist, R₂₇ H, C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl und insbesondere bevorzugt Methyl bedeutet, R₂₈ zusammen mit X₄ eine direkte Bindung oder R₂₈ C₂-C₆-Alkylen, vorzugsweise C₃-C₆-Alkylen und insbesondere bevorzugt 1,3-Propylen darstellt, X₄ für -O- oder -NH- steht, R₂₉ einen Rest der Formeln VII oder VIIa bedeutet, u für einen Zahlenwert von 3 bis 10 000, bevorzugt 5 bis 5 000, besonders bevorzugt 5 bis 1000 und insbesondere bevorzugt 5 bis 100 steht, und v eine ganze Zahl von 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 bedeutet.

R₂₆ kann der ein- bis vierwertige Rest eines Alkohols oder Polyols sein. Wenn es sich bei R₂₆ um den Rest eines Alkohols handelt, so bedeutet R₂₆ vorzugsweise lineares oder verzweigtes C₃-C₂₀-Alkyl oder -Alkenyl, C₃-C₈- und besonders C₅-C₆-Cycloalkyl, -CH₂-(C₅-C₆-Cycloalkyl), C₆-C₁₀-Aryl und besonders Phenyl und Naphthyl, C₇-C₁₆-Aralkyl und besonders Benzyl und 1-Phenyleth-2-yl. Die cyclischen beziehungsweise aromatischen Reste können mit C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy substituiert sein.

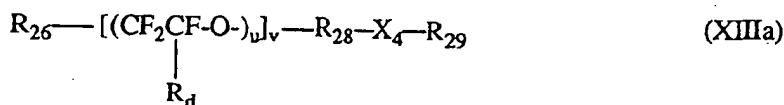
Wenn es sich bei R₂₆ um den Rest eines Diols handelt, so bedeutet R₂₆ vorzugsweise verzweigtes und besonders lineares C₃-C₂₀-Alkylen oder Alkenylen und bevorzugter C₃-C₁₂-Alkylen, C₃-C₈- und besonders C₅-C₆-Cycloalkylen, -CH₂-(C₅-C₆-Cycloalkyl)-, -CH₂-(C₅-C₆-Cycloalkyl)-CH₂-, C₇-C₁₆-Aralkylen und besonders Benzyl-, -CH₂-(C₆-C₁₀-Aryl)-CH₂- und besonders Xylylen. Die cyclischen beziehungsweise aromatischen Reste können mit C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy substituiert sein.

Wenn es sich bei R₂₆ um einen dreiwertigen Rest handelt, so leiten sich diese von aliphatischen oder aromatischen Triolen ab. R₂₆ ist bevorzugt ein dreiwertiger aliphatischer Rest mit 3 bis 12 C-Atomen, der sich besonders von Triolen mit vorzugsweise primären Hydroxylgruppen ableitet. Besonders bevorzugt stellt R₂₆ -CH₂(CH-)-CH₂-, HC(CH₂-)₃ oder CH₃C(CH₂-)₃ dar.

Wenn es sich bei R₂₆ um einen vierwertigen Rest handelt, so leiten sich diese bevorzugt von aliphatischen Triolen ab. R₂₆ ist in diesem Fall bevorzugt C(CH₂-)₄.

Für R₂₉ gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen. Besonders bevorzugt sind Homo- und Blockoligomere und -polymere mit Struktureinheiten der Formeln -[CH₂CH₂-O]- und -[CH₂CH(CH₃)-O]-.

Geeignet sind auch fluorierte Polyether, die der Formel XIIIa



entsprechen, worin R₂₈, R₂₉, X₄, u und v die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, R₂₆ die zuvor angegebene Bedeutung hat oder der einwertige Rest eines teil- oder perfluorierten Alkohols mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen, oder der zweiwertige Rest eines teil- oder perfluorierten Diols mit 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4 und besonders bevorzugt 2 oder 3 C-Atomen ist, und R_d F oder Perfluoralkyl mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen bedeutet. R_d steht besonders bevorzugt für -CF₃.

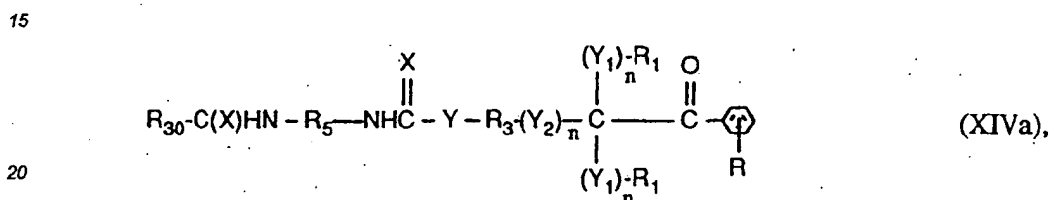
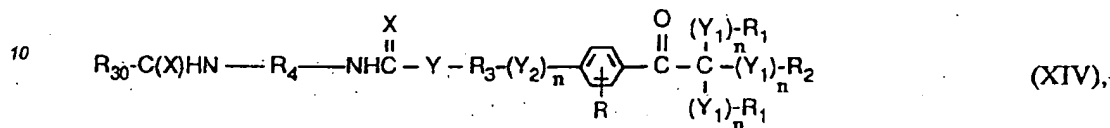
Weitere geeignete Oligomere und Polymere sind zum Beispiel Polyethylenimine, in denen H-Atome der NH-Gruppen durch Reste der Formeln V und/oder Va substituiert sind, einschliesslich der schon erwähnten Bevorzugungen. Ebenfalls geeignet ist Poly-ε-lysin.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Oligomeren und Polymeren kann einfach und in an sich bekannter Weise durch die Umsetzung von Verbindungen der Formeln I und Ia mit HO- oder NH-funktionellen Oligomeren und Polymeren erfolgen. NH-funktionelle Oligomere und Polymere sind in grosser Vielzahl bekannt und käuflich erhältlich; deren Umsetzung mit Zuckersäuren ergibt die entsprechenden Ester und Amide mit einem endständigen Polyhydroxyalkylrest.

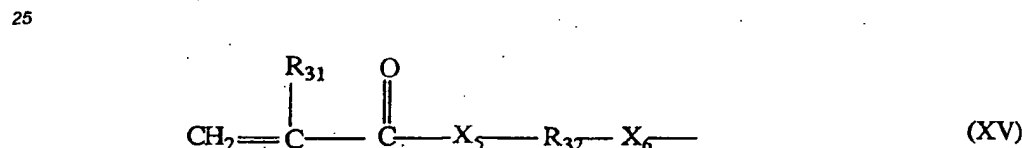
Die erfindungsgemässen Photoinitiatoren der Formeln I und Ia können auch zur Herstellung von polymere-

risierbaren Photoinitiatoren mit ethylenisch ungesättigten Gruppen verwendet werden, indem man die Verbindungen der Formel I oder Ia mit OH- oder NH-funktionellen ethylenisch ungesättigten Verbindungen umsetzt. Diese Umsetzung ist dem Fachmann bekannt und wird nicht näher erläutert. OH- oder NH-funktionelle ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind zum Beispiel (Hydroxyalkyl)- oder (Aminoalkyl)-acryl- oder -methacrylsäureester oder -amide.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formeln XIV und XIVa



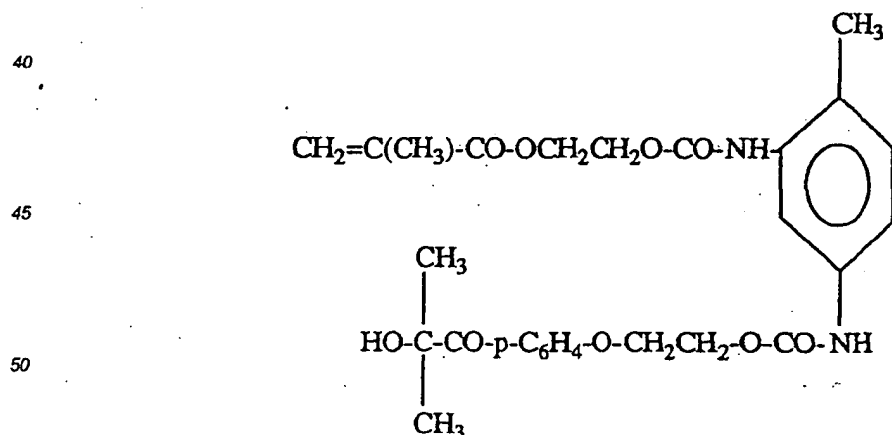
worin X, Y, Y₁, Y₂, R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und n die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, einschliesslich der Bevorzugungen, und R₃₀ für einen Rest der Formel XV steht,

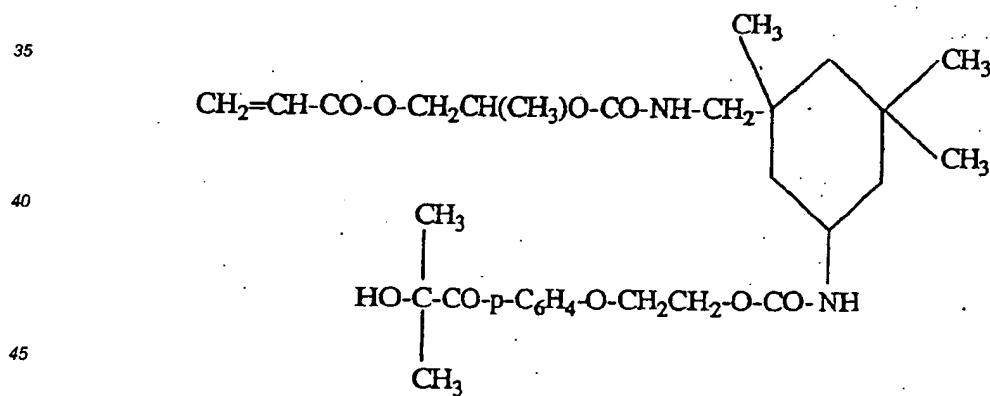
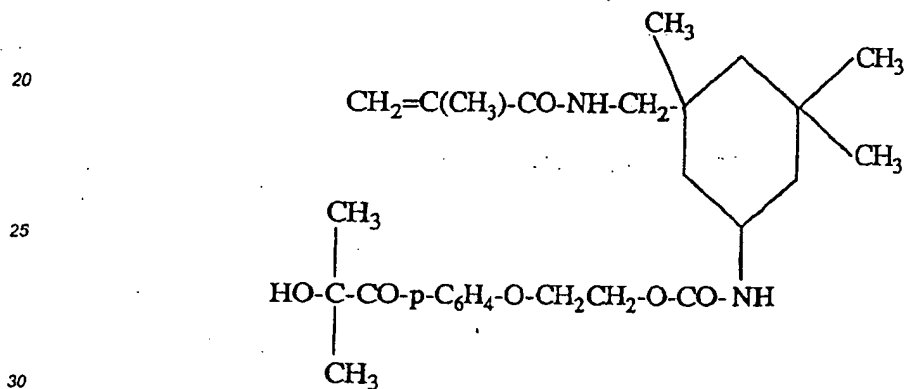
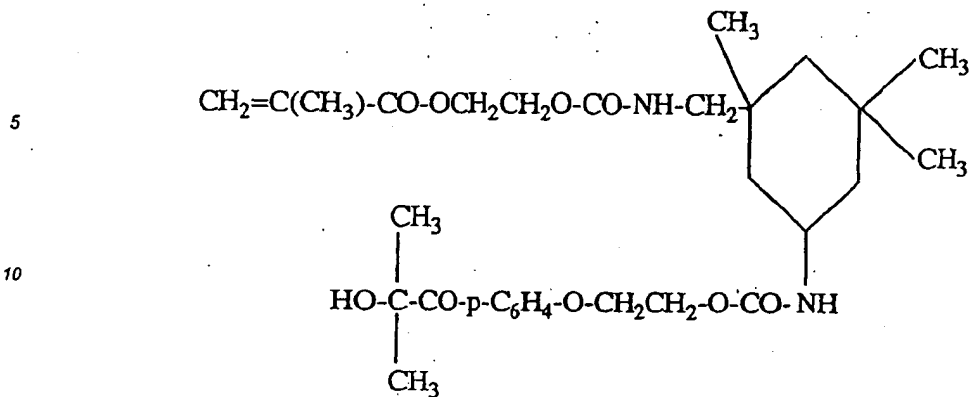


worin R₃₁ H oder Methyl bedeutet, R₃₂ verzweigtes oder vorzugsweise lineares C₂-C₁₂-Alkylen darstellt und X₅ und X₆ unabhängig voneinander für -O- oder -NH- stehen.

R₃₂ bedeutet bevorzugt C₂-C₆-Alkylen, zum Beispiel Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen und 1,3-Hexylen.

Einige Beispiele sind:





Die Verbindungen der Formeln I, Ia, XIV und XIVa eignen sich hervorragend als Initiatoren für die strahlungsinduzierte Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen. Die Verbindungen der Formeln XIV und XIVa werden hierbei ganz oder als Bruchstücke entweder über die ungesättigte Gruppe und/oder über die gebildeten Radikale in die Polymerisate eingebaut. Die erfindungsgemässen Oligomeren und Polymeren eignen sich ebenfalls ausgezeichnet als Initiatoren, wobei Pfropfpolymer gebildet werden oder auch je nach Gehalt an Initiatorgruppen im Makroinitiator sich durchdringende und nicht oder nur teilweise miteinander verbundene Polymernetzwerke gebildet werden können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung, enthaltend a) eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare oder photovernetzbare Verbindung (nachfolgend als strahlungsempfindliches organisches Material bezeichnet), und

2 K - Pyren 2⁷ →

b) eine wirksame Initiatormenge mindestens einer Verbindung der Formeln I, Ia, XIV, XIVa oder Oligomeren oder Polymeren mit Strukturelementen der Formeln IV und IVa.

Die Verbindungen der Komponente b) können in einer Menge von 0,001 bis 70 Gew.-%, besonders 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 40 Gew.-% und ganz besonders 0,01 bis 20 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf die Komponente a). Die Menge richtet sich hauptsächlich nach den im Initiator gebundenen photoaktiven Gruppen; je weniger vorhanden sind, desto grösser ist die gewählte Zusatzmenge.

Ethylenisch ungesättigte photovernetzbare Verbindungen und damit auch photostrukturierbare Materialien sind bekannt. Solche Materialien sind z.B. von G. E. Green et al. in J. Macromol. Sci.; Revs. Macromol. und Chem., C21(2), 187-273 (1981 bis 1982) und von G.A. Delzenne in Adv. Photochem., 11, S. 1-103 (1979) beschrieben worden.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem strahlungsempfindlichen organischen Material um eine nichtflüchtige oder schwerflüchtige monomere, oligomere oder polymere Substanz mit photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppen.

Photopolymerisierbare Substanzen sind z.B. Acryl- und besonders Methacrylsäureester von Alkoholen und Polyolen, oder Acryl- und besonders Methacrylsäureamide von Aminen und Polyaminen, z.B. C₁-C₁₈-Alkanolen, Ethylenglykol, Propandiol, Butandiol, Hexandiol, Di(hydroxymethyl)cyclohexan, Polyoxyalkylendiole wie z.B. Di-, Tri- oder Tetraethylenglykol, Di- oder Tri-1,2-propylenglykol, Trimethylolmethan, -ethan oder -propan und Pentaerythrit, C₁-C₁₈-Alkylaminen, Ethylendiamin, Diethylentriamin und Triethylentetramin, die alleine, in Mischungen und in Abmischung mit Bindemitteln verwendet werden können. Ferner sind Mono-, Oligo- und Polysiloxane mit Acryl- und besonders Methacrylsäureresten, die an seiten- oder endständige Hydroxy(C₂-C₁₂-Alkyl)- oder Amino(C₂-C₁₂-Alkyl)-Gruppen gebunden sind, geeignet, zum Beispiel 1-Trimethylsilyl-3-methacroyloxypropan, 1-Pentamethyldisiloxanyl-3-methacryloxypropan und 3-[Tris(trimethylsiloxy)-silyl]-propyl-methacrylat. Ferner sind auch Perfluoralkylacrylate und -methacrylate geeignet.

Die photopolymerisierbaren Substanzen können weitere für die Verarbeitung oder Anwendung übliche Additive enthalten, sowie zusätzlich andere Photoinitiatoren oder Photosensibilisatoren.

Die Photopolymerisation wird unter Einwirkung von Strahlung durchgeführt, bevorzugt von UV-Strahlung, wobei bekannte Strahlungsquellen eingesetzt werden können wie zum Beispiel Quecksilberdampflampen.

Die Verbindungen der Formeln I und Ia können auch auf Oberflächen von anorganischen oder organischen Materialien (nachfolgend als Substrate bezeichnet) gebunden werden, die H-aktive -COOH, HO-, HS- oder -NH-Gruppen enthalten. Geeignete Verfahren hierfür sind bekannt, zum Beispiel Tauchen, Sprühen, Streichen, Rakeln, Giessen, Rollen und besonders Schleudergiessen oder Vakuumaufdampfverfahren. Die Verbindungen der Formeln I und Ia, werden durch eine Reaktion mit den Isocyanatgruppen fest auf der Oberfläche verankert. Diese Reaktion kann zum Beispiel bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden, zum Beispiel bei 40 bis 100 °C. Nach der Reaktion können überschüssige Verbindungen zum Beispiel mit Lösungsmitteln entfernt werden. Auf den modifizierten Oberflächen können nun photopolymerisierbare Substanzen aufgetragen werden, die anschliessend unter Strahlungseinwirkung polymerisiert werden, und durch Pfröppolymerisation über die Photoinitiatoren fest mit dem Substrat verbunden werden. Hierbei bildet sich eine tentakelartige oder bürstenartige Polymerstruktur auf der Substratoberfläche.

Geeignete Substrate sind zum Beispiel Gläser, silikatische Minerale (Kieselgele), Metalloxide und besonders natürliche oder synthetische Kunststoffe, die in grosser Vielzahl bekannt sind. Einige Beispiele für Kunststoffe sind Polyadditions- und Polykondensationskunststoffe (Polyurethane, Epoxidharze, Polyether, Polyester, Polyamide, Polyimide); Vinylpolymere (Polyacrylate, Polymethacrylate, Polystyrol, Polyethylen und seine halogenierten Derivate, Polyvinylacetat und Polyacrylnitril); Elastomere (Silicone, Polybutadien und Polyisopren); gegebenenfalls modifizierte Biopolymere (Collagen, Cellulose, Chitosan und zuvor genannte Biopolymere). Wenn Substrate zu wenig oder keine funktionellen Gruppen enthalten, kann die Substratoberfläche mit an sich bekannten Methoden, zum Beispiel Plasmaverfahren, modifiziert und funktionelle Gruppen wie -OH, -NH₂ oder -CO₂H erzeugt werden. Besonders bevorzugte Substrate sind Kontaktlinsen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Material aus (a) einem anorganischen oder vorzugsweise organischen Substrat, auf dem (b) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formeln I oder Ia gebunden ist, die über O-Atome, S-Atome, N-C₁-C₆-Alkyl-Gruppen oder NH-Gruppen einerseits und die Isocyanatgruppe der Photoinitiatoren andererseits fest mit dem Substrat verbunden ist, und gegebenenfalls (c) einer dünnen Schicht aus einem Polymer auf der Photoinitiatorschicht, welches Polymer durch Aufbringen einer dünnen Schicht aus photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Substanzen auf der mit Photoinitiatorresten versehenen Substratoberfläche und Polymerisation der Schicht aus ethylenisch ungesättigten Substanzen durch Bestrahlen vorzugsweise mit UV-Strahlung erhältlich ist.

Bei diesem Material handelt es sich bevorzugt um einen ophthalmischen Formkörper aus einem transparenten organischen Basismaterial, wie z.B. eine Kontaktlinse oder eine Intraokularlinse, besonders bevorzugt um eine Kontaktlinse.

Die Schichtdicke der ethylenisch ungesättigten Substanzen richtet sich hauptsächlich nach den gewünschten Eigenschaften. Sie kann 0,001 μm bis 1000 μm , bevorzugt 0,01 μm bis 500 μm , besonders bevorzugt 0,01 bis 100 μm , insbesondere bevorzugt 0,5 bis 50 μm und ganz besonders bevorzugt 1 bis 20 μm betragen. Speziell für die Herstellung von Kontaktlinsen ist eine Schichtdicke von 0,5 bis 5 μm gewünscht. Die Herstellung der Schichten kann nach den zuvor erwähnten Beschichtungsverfahren erfolgen.

Bei den ethylenisch ungesättigten Substanzen kann es sich um die zuvor erwähnten Verbindungen handeln. Weitere geeignete ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind nichtflüchtige substituierte Polyolefine, besonders Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester und Amide, zum Beispiel Acrylsäure- oder Methacrylsäure- $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkylester oder -oligoalkylenester oder - $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -hydroxyalkylester oder -amide (2,3-Dihydroxypropyl-methacrylat, N,N-Dimethyl-acrylamid, Acrylamid, N,N-Diethylaminoethyl-methacrylat, Oligoethylenoxidacrylate und -methacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylsäureester), und N-Vinylpyrrolidon.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Modifizierung von Oberflächen anorganischer oder organischer Substrate, die H-aktive HO-, HS-, HN- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl-Gruppen oder -NH_2 -Gruppen enthalten, umfassend die Schritte

- a) Aufbringen einer dünnen Schicht aus Photoinitiatoren mindestens einer Verbindung der Formeln I und Ia auf dem Substrat, gegebenenfalls zusammen mit einem Katalysator, wie zum Beispiel Dibutylzinnlaurat,
- b) gegebenenfalls Erwärmen des beschichteten Materials und Abwaschen des überschüssigen Photoinitiators,
- c) Aufbringen einer dünnen Schicht aus photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Substanzen auf der mit Photoinitiatorresten versehenen Substratoberfläche, und
- d) Polymerisation der Schicht aus ethylenisch ungesättigten Substanzen durch Bestrahlen vorzugsweise mit UV-Strahlung.

Eventuell gebildete nicht-kovalent gebundene Polymerisate können nach der Polymerisation entfernt werden, zum Beispiel durch Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren können die Oberflächen auf vielfältige Weise modifiziert und den Oberflächen besondere Eigenschaften für unterschiedliche Verwendungszwecke verliehen werden. Je nach Wahl der ethylenisch ungesättigten Substanzen können zum Beispiel mechanische Eigenschaften, zum Beispiel die Oberflächenhärte, Kratzfestigkeit, Benetzbarkeit, Abriebfestigkeit und Beschreibbarkeit, sowie physikalische Eigenschaften wie zum Beispiel der Reibungskoeffizient, die Durchlässigkeit für Gase, Flüssigkeiten und gelöste anorganische oder organische Substanzen mit niederem bis hohem Molekulargewicht, sowie die Lichtdurchlässigkeit gezielt verbessert werden, wobei eine besonders feste Haftung der Polymerschichten einen besonderen Vorteil darstellt.

Die erfindungsgemässen Photoinitiatoren beziehungsweise mit den Photoinitiatoren modifizierten Substrate zeichnen sich durch eine hohe chemische und photochemische Reaktivität aus. Sie können zum Aufbau von photoreaktiven Materialien verwendet werden, die als Beschichtungsmaterialien, photostrukturierbare Materialien, für Verbundmaterialien und insbesondere als Werkstoffe für biomedizinische Anwendungen, zum Beispiel Kontaktlinsen und chirurgische Materialien, Anwendung finden können. Besonders eignen sich die Materialien zur Erzeugung von hydrophilen und biokompatiblen Oberflächen auf Kontaktlinsen durch Pfropfpolymerisation unter Bildung einer für geforderte Eigenschaften besonders günstigen Tentakelstruktur (Bürstenstruktur).

Von besonderer Bedeutung sind die hohe Benetzbarkeit und die Erhaltung eines stabilen Feuchtigkeitfilms auf der Oberfläche, zum Beispiel eines Tränenfilms auf der Oberfläche einer Kontaktlinse. Ferner ist die Verbesserung des Verhaltens in biologischen Systemen von grosser Bedeutung, zum Beispiel eine verbesserte Biokompatibilität, Schutz gegen Bioerosion, Verhinderung einer Plaque-Bildung und von Bio-Fouling, keine Blutgerinnung oder toxische und allergische Reaktionen.

Die erfindungsgemässen modifizierten Materialien eignen sich besonders zur Herstellung von Kontaktlinsen. Im Hinblick auf Kontaktlinsen sind folgende Eigenschaftsverbesserungen besonders wichtig: Hohe Benetzbarkeit (kleiner Kontaktwinkel), hohe Reissfestigkeit, guter Schmiereffekt, hohe Abriebfestigkeit, kein oder nur unwesentlicher enzymatischer Abbau, keine Ablagerung von Komponenten aus der Tränenflüssigkeit (Proteine, Lipide, Salze, Zellabbauprodukte), keine Affinität zu Kosmetika, flüchtigen Chemikalien wie zum Beispiel Lösungsmittel, Schmutz und Staub, kein Anheften beziehungsweise Einnisten von Mikroorganismen.

Die erfindungsgemäss modifizierten Materialien eignen sich auch zur Herstellung von künstlichen Blutgefässen und anderen biomedizinischen Werkstoffen für Prothesen, für die Chirurgie und für die Diagnostik, wobei besonders vorteilhaft ist, dass diese mit Endothelzellen überwachsen werden können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Kontaktlinse aus (a) einem transparenten organischen Basismaterial mit funktionellen Gruppen, insbesondere Hydroxy-, Mercapto-, Amino-, Alkylamino- oder Carboxygruppen, und (b) einer dünnen Schicht auf der Oberfläche aus (b1) mindestens einem Photoinitiator der Formeln I oder Ia und (b2) einem Pfropfpolymer, gebildet durch Photopolymerisation eines nichtflüchtigen

oder schwerflüchtigen Olefins.

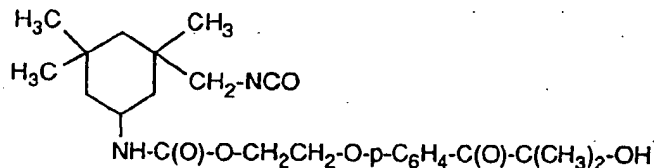
Geeignete Basismaterialien sind zum Beispiel gegebenenfalls modifizierte natürliche Polymere wie zum Beispiel Collagen, Chitosan, Hyaluronsäure und Celluloseester wie Celluloseacetat oder Cellulosebutyrat. Geeignete Basismaterialien sind zum Beispiel gegebenenfalls modifizierte synthetische Polymere wie zum Beispiel Polyvinylalkohol, Polyhydroxyethylmethacrylat, Polyglycerylmethacrylat, und Copolymere auf der Basis dieser Polymeren. Geeignet sind auch natürliche und synthetische Polymere, zum Beispiel Polymere mit Silikon-, Perfluoralkyl- und/oder Alkylacrylatstruktureinheiten, bei denen mit geeigneten Verfahren wie zum Beispiel Plasmabehandlung, Ätzen oder Oxidation funktionelle Gruppen auf der Oberfläche erzeugt werden.

Geeignete nicht flüchtige oder schwerflüchtige Olefine sind zum Beispiel Acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylmethacrylat, Glycerylmethacrylat, Oligoethylenoxidmono- und -bisacrylate, Ethylenglykoldimethacrylat, Methylenbisacrylamid, Vinylcaprolactam, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäuremonovinylester, Vinyltrifluoracetat und Vinylencarbonat.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

A) Herstellungsbeispiele

Beispiel A1: Herstellung von

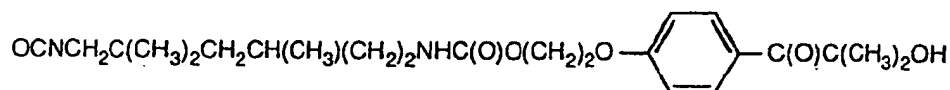


In einem 500 ml Kolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührer und Stickstoffeinleitungsrohr wird unter Stickstoff eine Lösung von 11,125 g (0,05 Mol) frisch destilliertem Isophorondiisocyanat (IPDI) in 50 ml trockenem Methylenchlorid mit einer Lösung von 11,2 g (0,05 Mol) 4'-(β-Hydroxyethoxy)-2-hydroxyprop-2-yl-phenon (Darocure 2959®) in 300 ml trockenem Methylenchlorid gemischt und nach Zugabe von 20 mg Dibutyl-zinn-dilaurat als Katalysator 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Verlauf der Umsetzung wird mittels Dünnschichtchromatographie auf Kieselgelplatten (60 F₂₅₄, Art. 5719 Merck) verfolgt (Laufmittel: Toluol/Acetonitril 7:3). Das entstandene Produkt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Eluent Toluol/Acetonitril 7:3) von geringen Mengen an nicht umgesetztem Darocure 2959 und zweifach substituiertem IPDI befreit. Nach Eindampfen der reinen Fraktionen am Rotationsverdampfer wird ein farbloses Öl erhalten, das beim Abkühlen auf -16°C langsam kristallisiert und anschliessend aus trockenem Diethylether umkristallisiert wird. Es werden 15,6 g eines weissen kristallinen Produktes erhalten (70 % d. Th.), das einen Schmelzpunkt von 76°C aufweist.

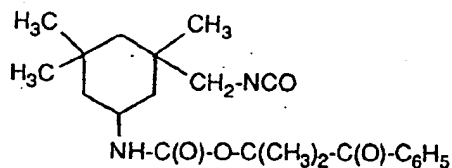
Der Isocyanatgehalt des Produktes wird durch Titration mit Dibutylamin in Toluol ermittelt: berechnet 2,242 mVal/g, gefunden 2,25 mVal/g.

Die Methode ist in "Analytical Chemistry of Polyurethanes" (High Polymer Series XVI/Part III, D.S. David + H.B. Staley editors, Interscience Publishers, New York 1969 p. 86) beschrieben.

Beispiel A2: Herstellung von



Analog Beispiel A1 werden 10,5 g (0,05 Mol) 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethyl-hexan (TMDI) mit 11,1 g (0,05 Mol) Darocure 2959® in 400 ml trockenem Methylenchlorid bei Raumtemperatur unter Stickstoff während 40 Stunden umgesetzt. Es werden 14,5 g (67% d. Th.) eines weissen kristallinen Produktes vom Schmelzpunkt 41-43°C erhalten. NCO Titration: berechnet 2,30 mVal/g, gefunden 2,36 mVal/g.

Beispiel A3: Herstellung von

Analog Beispiel A1 werden 11,125 g (0,05 Mol) IPDI in 15 ml trockenem Methylenchlorid mit 8,2 g (0,05 Mol) 2-Hydroxyprop-2-yl-phenon (Darocure 1173®) umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird zunächst während 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend während 24 Stunden auf 30°C und 48 Stunden auf 45°C erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird das Produkt durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit Toluol/Aceton 7:1 als Elutionsmittel gereinigt. Es werden 12,5 g (70 % d. Th.) eines weissen kristallinen Produktes erhalten, das einen Schmelzpunkt von 100-102°C aufweist.
NCO Titration: berechnet 2,58 mVal/g, gefunden 2,52 mVal/g.

Beispiele A4-A6:

Analog Beispiel A3 werden weitere Photoinitiatoren mit Diisocyanaten in 250 ml CH₂Cl₂ umgesetzt. Die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. IRGACURE 184® ist 1-Hydroxycyclohex-1-yl-phenon.

Tabelle 1:

5

10

15

20

25

30

35

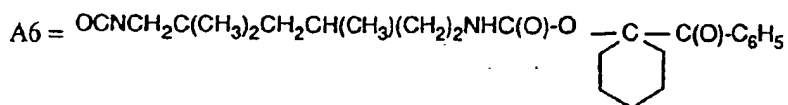
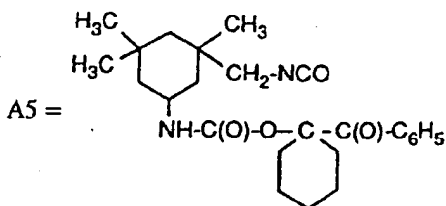
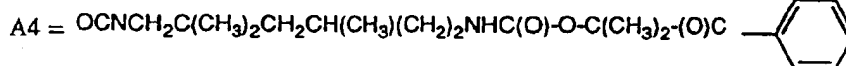
40

45

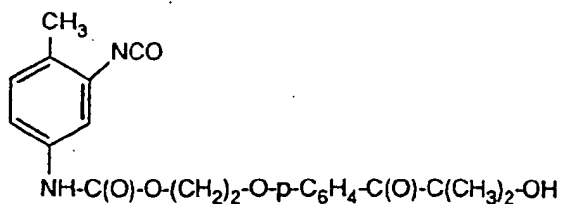
50

55

Bei- spiel	Isocyanat	Photo- initiator	Ausbeute	Schmelz- punkt (°C)	OCN-Titration [mVal/g]
A4	TMDI 10,5 g (0,05Mol)	Darocure 1173 [®] 8.2 g (0,05 Mol)	12,5 g [67% d. Th.]	farbloses Oel	Berechnet 2,67 Gefunden 2,52
A5	IPDI 11,125 g (0,05Mol)	Irgacure 184 [®] 10,25 g (0,05 Mol)	17,5 g [82% d. Th.]	121-123	Berechnet 2,34 Gefunden 2,30
A6	TMDI 10,5 g (0,05Mol)	Irgacure 184 [®] 10,25 g (0,05 Mol)	14,1 g [68% d. Th.]	farbloses Oel	Berechnet 2,41 Gefunden 2,27



Beispiel A7: Herstellung von



In der unter Beispiel A1 beschriebenen Apparatur werden 1,74 g (0,01 Mol) Toluylen-2,4-diisocyanat (TDI) in 20 ml Dichlormethan mit 2,24 g (0,01 Mol) Darocure 2959® gelöst in 60 ml trockenem Dichlormethan umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird ohne Zusatz eines Katalysators während 48 Stunden bei Raumtemperatur und 1 Stunde bei 40°C gerührt, bis im Dünnschichtchromatogramm kein unumgesetztes Darocure 2959 mehr nachgewiesen werden kann. Das Produkt wird durch Ausfällen der Reaktionslösung in 180 ml trockenem Petrolether (Sdp. 40-60°C) isoliert und anschliessend zweimal aus Dichlormethan/Petrolether 1:3 umkristallisiert.

Es wird ein weisses kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 124-125°C erhalten. Ausbeute 17,2 g entsprechend 87 % der Theorie. OCN-Titration: berechnet 2,50 mVal/g gefunden 2,39 m Val/g.

Beispiel A8-A10:

Analog Beispiel A7 wird Toluylendiisocyanat mit verschiedenen Photoinitiatoren in 40 ml Petrolether umgesetzt. Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2:

5

10

15

20

25

30

35

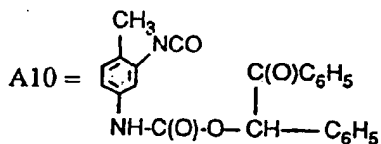
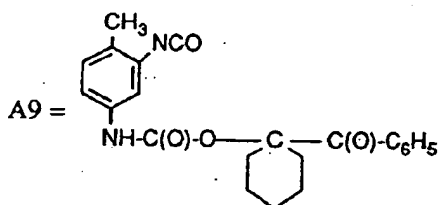
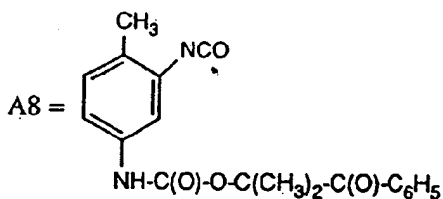
40

45

50

55

Bei- spiel	Diiso- cyanat	Photo- initiator	Ausbeute	Schmelz- punkt (°C)	OCN-Titration [mVal/g]
A8	TDI 2,61 g (0,015 Mol)	Darocure 1173 [®] 1,6 g (0,01 Mol)	2,8 g (83%d.Th.)	177-178	Berechnet 2,95 Gefunden 2,95
A9	TDI 2,61 g (0,015 Mol)	Irgacure 184 2,0 g (0,01 Mol)	3,33 g (88%d.Th.)	225-226	Berechnet 2,64 Gefunden 2,59
A10	TDI 2,61 g (0,015 Mol)	Benzoin 2,12 g (0,01 Mol)	3,73 g (79%d.Th.)	229-232	Berechnet 2,59 Gefunden 2,95



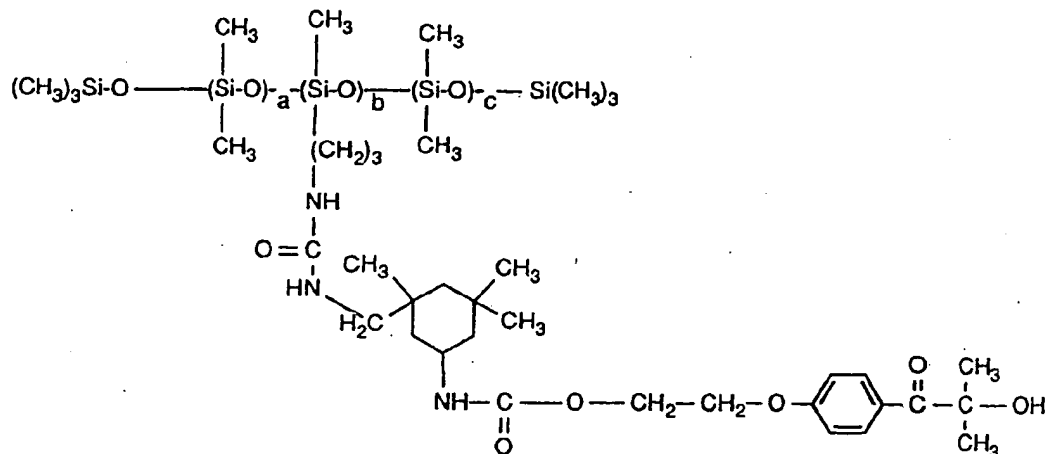
B) Herstellung von MakrophotoinitiatorenBeispiel B1: Herstellung von

5

10

15

20



25 In einem wie in Beispiel A1 beschriebenen Kolben von 250 ml Inhalt wird eine Lösung von 1 g der Verbindung gemäss Beispiel A1 (0,00224 Mol) in 50 ml trockenem Dichlormethan mit 4,37 g Aminoalkyl-polysiloxan (0,515 m Val NH_2/g , Petrarch PS 813®): $\text{Mn} \sim 3000$, $b = 3$, $a+c = 37$) gelöst in 100 ml trockenem Dichlormethan umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend 1 Stunde auf 40°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel durch Eindampfen am Rotationsverdampfer entfernt. Es wird ein hochviskoses, farbloses Oel erhalten, das zuletzt im Hochvakuum bei 40°C und 10^{-4} Torr von Spuren des Lösungsmittels befreit wird. Ausbeute 5,34 g entsprechend 99,5 % der Theorie. Das Produkt zeigt im IR-Spektrum keine OCN-Bande mehr.

Beispiele B2-B6

35 Analog Beispiel B1 werden weitere aminofunktionelle Makromere mit der in Beispiel A1 beschriebenen Verbindung umgesetzt. Die Resultate sind in der Tabelle 3 zusammengefasst

40

45

50

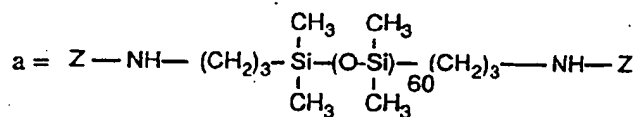
55

Tabelle 3:

5

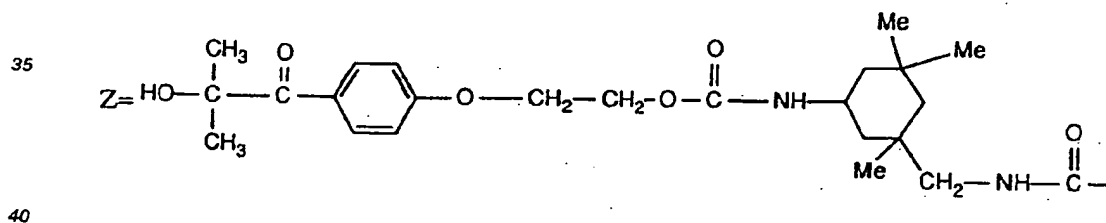
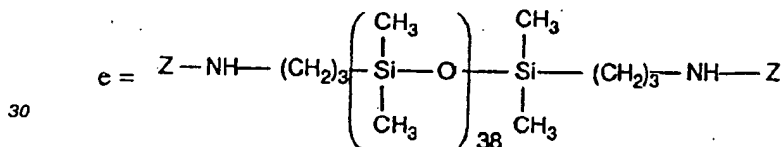
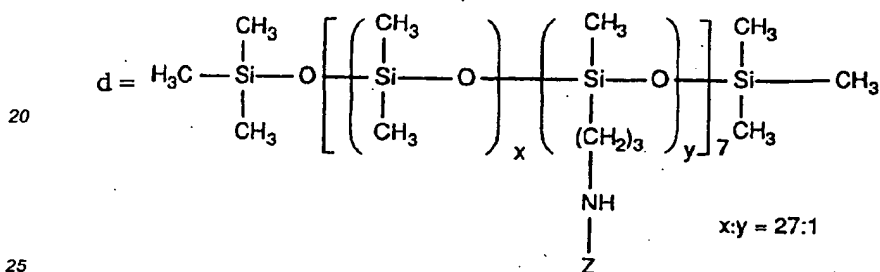
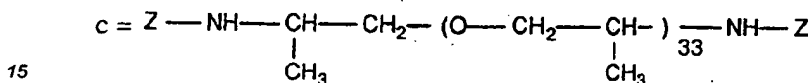
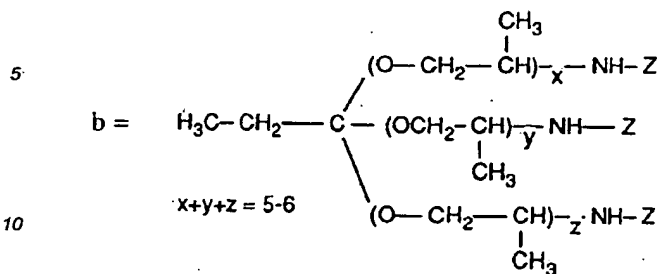
Bei- spiel	aminofunkti- onelles Makromer	Verbindung nach Bsp. A1	Struktur (Produkt)	Aus- beute	% N (Be- rechnet/Ge- funden)
10					
15	B2	X-22-161c (Shin Etsu, JP) 7,8 g (0,43 mVal NH ₂ /g) $\overline{M} \sim 4600$	1,5 g (3,36 m Mol)	a	9,2 g 1,52/1,42 (99,6%)
20	B3	Jeffamin® T 403 (Texaco, USA) 2,8 g (6,38 mVal NH ₂ /g)	2,84 g (6,36 m Mol)	b	5,62g 7,08/7,11 (99,7%)
25	B4	Jeffamin® D2000 (Texaco, USA) 4,0 g (1 mVal NH ₂ /g)	1,786 g (2,0 m Mol)	c	5,78g 2,90/2,89 (99,9%)
30	B5	KF-8003 (Shin Etsu, JP) 4,6 g (0,49 mVal NH ₂ /g)	1,0 g (2,29 m Mol)	d	4,55g 1,63/1,58 (98,9%)
35	B6	X-22-161B (Shin Etsu, JP) 3,23 g (0,699 mVal NH ₂ /g) $\overline{M} \sim 2900$	1,0 g (2,29 m Mol)	e	4,2g 2,23/2,09 (99,3%)
40					

45



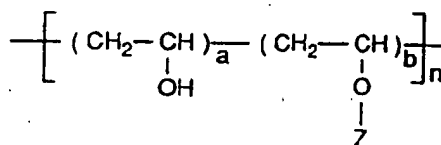
50

55



Beispiel B7: Herstellung von

45



50

$a:b \approx 30:1$

$n \approx 10$

In der unter Beispiel A1 beschriebenen Apparatur werden unter Stickstoff 2,1 g Polyvinylalkohol (PVA) (Serva® 03/20 $\bar{M}_n \sim 13'000$) bei 90°C in 50 ml trockenem N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gelöst. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und nach dem Filtrieren durch eine G4 Glasfritte mit einer Lösung von 0,7 g (1,567 mmol) der Verbindung gemäss Beispiel A1 in 10 ml trockenem NMP versetzt. Nach Zugabe von 10 mg Dibutyl-zinn-dilaurat wird die Reaktionsmischung während 48 Stunden bei 50°C gerührt. Nach dieser

Reaktionszeit kann IR-spektroskopisch kein unumgesetztes Isocyanat mehr nachgewiesen werden (OCN bei 2280 cm^{-1}). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt in 400 ml trockenem Diethylether gefällt, filtriert, mit trockenem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 2,6 g eines weissen Produktes erhalten, das 1,38 % Stickstoff enthält. ^1H -chemische Verschiebungen von aromatischen Protonen der Photoinitiatoren, die an PVA gebunden sind: δ 7,00-7,10 (d, 2H); δ 8,15-8,25 (d, 2H).

Beispiel B8: Umsetzung von Hyaluronsäure mit dem reaktiven Photoinitiator gemäss Beispiel A1.

Analog Beispiel B7 werden 444 mg Hyaluronsäure (Denki Kagaku Kogyo, $\overline{M}_n \sim 1,2 \times 10^6$) gelöst in 100 ml trockenem Dimethylsulfoxid (DMSO) mit einer Lösung von 200 mg der in Beispiel 1 beschriebenen Verbindung in 10 ml trockenem DMSO bei 50°C umgesetzt. Es werden 534 mg (82,7 % d. Th.) eines weissen Produktes erhalten, das an ca. 30 % der Zuckerreste in der Polymerhauptkette eine als Urethan oder Carbonsäureamid gebundene Photoinitiatorgruppe trägt, wie die Auswertung des ^1H NMR Spektrums zeigt.

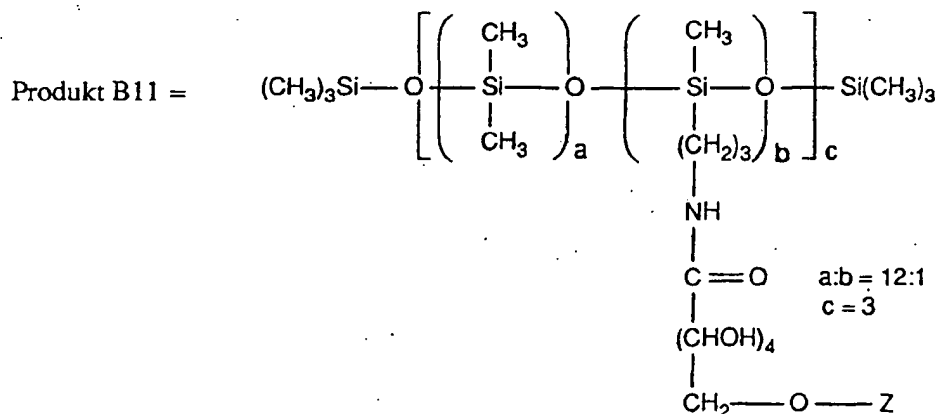
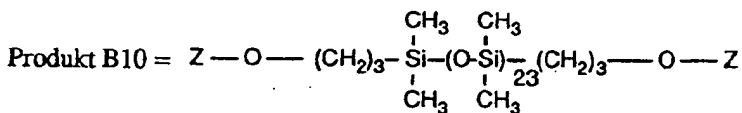
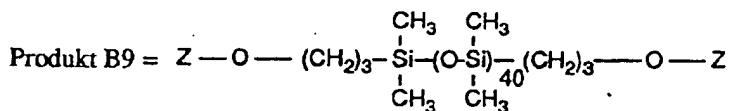
^1H -chemische Verschiebungen von aromatischen Protonen der Photoinitiatoren, die an Hyaluronsäure gebunden sind: δ 7,00-7,10 (d, 2H); δ 8,15-8,25 (d, 2H).

Beispiele B9-B11:

Analog Beispiel B8 wird der in Beispiel A1 beschriebene reaktive Photoinitiator mit einigen hydroxyalkyl-substituierten Poly-dimethylsiloxanen in Dichlormethan als Lösungsmittel umgesetzt. Die Resultate sind in der Tabelle 4 angegeben.

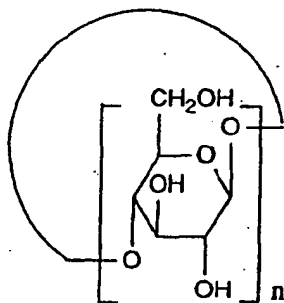
Tabelle 4:

Bei- spiel	Photoinitiator nach Bsp. 1	Poly- siloxan	Aus- beute	Elementaranalyse % Berechnet/Gefunden
B9	1,0 g (2,25 m Mol)	KF-6002 (Shin Etsu, JP) 3,6g (0,625 mVal OH/g)	4,55 g (98,9%)	C 39,87/39,86 H 7,96/8,29 N 1,36/1,04
B10	1,0 g (2,23 m Mol)	KF-6001 (Shin Etsu, JP) 2,05g (1,1 mVal OH/g)	3,0 g (98,3%)	C 23,49/24,11 H 8,12/8,54 N 2,03/1,79
B11	1,0 g (2,25 m Mol)	Gluconamidopropyl- methyl-dimethylsiloxan copolymer 4,55g (6,495 mVal OH/g)	4,8 g (86,5%)	C -/36,18 H -/8,08 N -/1,03



Beispiel B12: Cyclodextrinmakroinitiator

Cyclodextrine sind cyclische Oligosaccharide der Formel



worin n für eine Zahl von 6 bis 8 steht. Sie sind käuflich wie auch hydroxyalkylierte Derivate mit einem Substitutionsgrad von 0,6 und 1,6 pro Dextrineinheit.

Die Umsetzung mit den erfindungsgemässen Photoinitiatoren ergibt im allgemeinen Gemische, die Derivate mit verschiedenartigen Substitutionsmustern und unterschiedlichem Substitutionsgrad umfassen. Bevorzugte Stelle der Substitution ist die primäre Hydroxylgruppe. Die Gemische können chromatographisch getrennt werden, wobei mit 6 bis 8 Photoinitiatoren am C_6 monosubstituierte Derivate leicht abgetrennt werden können. In einem 250 ml Kolben aus braunem Glas mit Rückflusskühler, Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter werden unter trockenem Stickstoff 5 g (4,4053 mMol) trockenes β -Cyclodextrin und 0,094 g Dibutylzinnlaurat in 50 ml trockenem Dimethylsulfoxid gelöst. Zu dieser Lösung wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 13,77 g (3,084 mMol) der Verbindung gemäss Beispiel A1 in 50 ml trockenem Dimethylsulfoxid zugetropft. Die Mischung wird zunächst 3 Stunden bei Raumtemperatur und anschliessend 15,5 Stunden bei 50 °C gerührt. Danach ist chromatographisch kein unumgesetztes β -Cyclodextrin mehr nachzuweisen. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und das Produkt durch Zugabe von 1000 ml trockenem Diethylether ausgefällt. Das isolierte viskose Produkt wird in 25 ml Aceton gelöst und nochmals mit 500 ml Diethylether ausgefällt, wobei eine weisse Suspension entsteht. Das Produkt wird abfiltriert und das erhaltene weisse Pulver zweimal mit 100 ml Diethylether gewaschen und anschliessend im Vakuum unter Lichtausschluss getrocknet. Man erhält 13,04 g (53,5 % der Theorie) Produkt. Der Stickstoffgehalt von 3,73 % entspricht einem mittleren Substitutionsgrad von 5,6 pro Cyclodextrinring. Das Produkt wird durch Flash-Chromatographie (Säule 60 cm Länge, 5 cm Durchmesser) an Kieselgel (Merck 60 F, Körnung 0,04 bis 0,063 mm) mit Methanol/Toluol (2:8) als Eluent fraktioniert. Mit 13 g Rohprodukt werden folgende Fraktionen erhalten, wobei die Fraktion 2 mit reinem Methanol und die Fraktion 3 mit Methanol/Wasser (1:1) eluiert werden:

Fraktion	Menge (g)	N-Gehalt (%)	Mittlerer Substitutionsgrad
1	1,3	4,25	6,4
2	3,59	3,59	5,4
3	1,36	1,36	2,0

C) Oberflächenreaktion von Polymerfilmen mit dem in Beispiel A1 beschriebenen reaktiven Photoinitiator.**Beispiele C1-C5:**

Filme aus verschiedenen Polymermaterialien, die reaktive Gruppen aufweisen, werden auf der Oberfläche mit der Lösung des gemäss Beispiel A1 hergestellten Photoinitiators in einem geeigneten Lösungsmittel (Konz. ~ 20 Gew.%) benetzt, wobei als Technik Tauchen, Sprühen und Bestreichen angewendet wird. Die so behandelten Filme werden unter trockenem Stickstoff 24 Stunden auf 60°C erhitzt und anschliessend durch Waschen mit Aceton von nicht umgesetztem Photoinitiator befreit. Nach dem Trocknen unter Lichtausschluss werden die Filme mittels FTIR-Mikroskopie analysiert.

Beispiel	Polymerfilm	\overline{M}_n	Lösungsmittel	IR-Banden (cm ⁻¹)
C1	Polyvinyl- alkohol	~ 70'000	DMSO	(Ar C=C) 1600, 1510 (C=O) 1695
C2	Chitosan	~ 145'000	DMSO	(Ar C=C) 1600, 1510 (C=O) 1690
C3	Collagen	~ 80'000	DMSO	(Ar C=C) 1600, 1510 (C=O) 1695
C4	Polyvinyl- alkohol ver- setzt mit 1 % TMDI	-	MEK+1 % DMSO	(Ar C=C) 1600 (C=O) 1705
C5	Gluconami- dopropyl-me- thyl-dime- thylsiloxan- Copolymer, vernetzt mit IPDI (20% OH Gruppen)	~ 4'000	MEK+1 % DMSO	(Ar C=C) 1600, 1510 (C=O) 1700

MEK = Methylethylketon

Beispiel C6: Oberflächenreaktion einer Kontaktlinse

Kontaktlinsen aus vernetzten Polyhydroxyethylmethacrylaten (Poly-HEMA) werden auf der Oberfläche mit einer Lösung der Verbindung A1 in Tetrahydrofuran (Konzentration 5 %) beziehungsweise Diethylether benetzt. Die behandelten Kontaktlinsen werden unter trockenem Stickstoff 16 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Danach werden die Kontaktlinsen 8 Stunden mit Aceton gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet.

D) Oberflächen- Pfropfpolymerisation mit den nach den Beispielen C1-C4 hergestellten modifizierten Polymerfilmen und N-Vinyl-2-pyrrolidon.

Beispiele D1-D4:

Die Polymerfilme gemäß den Beispielen C1-C4 werden durch Tauchen, Besprühen oder Bestreichen mit frisch destilliertem N-Vinyl-2-pyrrolidon benetzt, durch mehrfaches Evakuieren und Entlasten mit N₂ Gas von Sauerstoff befreit und in einer N₂-Atmosphäre der UV-Strahlung einer Hg Hochdrucklampe ausgesetzt (Photoresist Belichter 82420, Oriel). Anschliessend werden die Filme mehrmals mit Methanol gewaschen, um

nicht polymerisiertes N-Vinyl-2-pyrrolidon und nicht gebundenes Homopolymerisat zu entfernen. Die Filme werden im Vakuum getrocknet und mittels FTIR-Spektroskopie analysiert (IR Banden von NVP).

Beispiel	Dauer der UV-Bestrahlung	FTIR Banden (cm ⁻¹)
D1	20 Minuten	$\left. \begin{matrix} 1510 \\ 1600 \end{matrix} \right\} \text{ (C=C Ar); } \left. \begin{matrix} 1660 \text{ (C=O)} \\ 1440-1470 \end{matrix} \right\} \text{ NVP}$
D2	30 Minuten	$\left. \begin{matrix} 1510 \\ 1600 \end{matrix} \right\} \text{ (C=C Ar); } 1660 \text{ (C=O) NVP}$
D3	15 Minuten	1600 (C=C Ar); 1660 (C=O) NVP
D4	40 Minuten	$\left. \begin{matrix} 1600 \text{ (C=C Ar); } \\ 1675 \text{ (C=O)} \end{matrix} \right\} \left. \begin{matrix} 1400-1450 \end{matrix} \right\} \text{ NVP}$

Ar = aromatisch, NVP = N-Vinylpyrrolidon

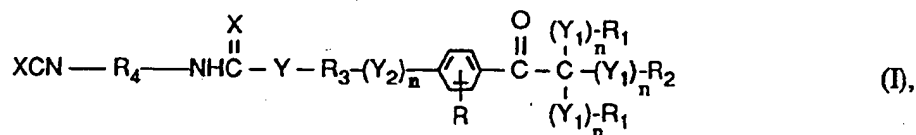
Beispiel D6: Modifikation der Oberfläche einer Kontaktlinse.

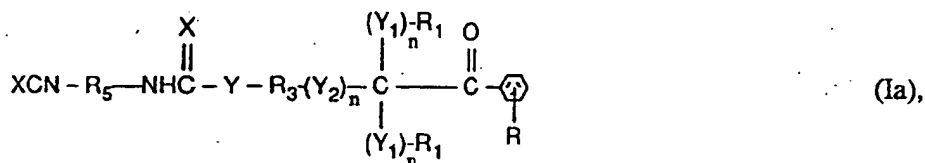
Gemäss Beispiel C6 behandelte Kontaktlinsen werden in eine wässrige Lösung von Acrylamid getaucht und dann durch mehrfaches Evakuieren und Entlasten mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Dann wird mit einer Hg-Hochdrucklampe (Photoresistbelichter 82420, Oniel, 2000 W) unter Stickstoff 2 mal 2 Minuten bestrahlt. Die Kontaktlinsen werden darauf mit destilliertem Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Kontaktlinsen zeigen vor (Poly-HEMA) und nach der Behandlung folgende Werte für die Kontaktwinkel und die Kontaktwinkel-Hysterese. Die Zahlenwerte zeigen die gute Reproduzierbarkeit.

Produkt	Advancing angle	Receding angle	Hysterese
Poly-HEMA	78°	33°	44°
Linse 1 nach Beispiel D6	54°	49°	5°
Linse 2 nach Beispiel D6	49°	41°	8°
Linse 3 nach Beispiel D6	53°	48°	5°

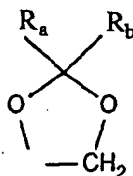
Patentansprüche

1. Verbindungen der Formeln I oder Ia,





worin X für O steht; Y O, NH oder NR_6 bedeutet; Y_1 O darstellt; Y_2 für -O-, -O-(O)C-, -C(O)-O- oder -O-C(O)-O- steht; die n unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen; R H, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder C_1 - C_{12} -AlkylNH- darstellt; die R_1 und R_2 unabhängig voneinander H, lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Hydroxyalkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl darstellen, oder zwei Gruppen R_1 - $(\text{Y}_1)_n$ - zusammen $(\text{CH}_2)_x$ - bedeuten, oder die Gruppen R_1 - $(\text{Y}_1)_n$ - und R_2 - $(\text{Y}_1)_n$ - zusammen einen Rest der Formel



bilden; R_3 eine direkte Bindung oder lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -Alkyl darstellen, das unsubstituiert oder mit -OH substituiert ist und/oder gegebenenfalls mit ein oder mehreren Gruppen -O-, -O-C(O)- oder -O-C(O)-O- unterbrochen ist; R_4 verzweigtes C_3 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_6 - C_{10} -Arylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_7 - C_{18} -Aralkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkylen- C_7H_{2y} - oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_7H_{2y} - $(\text{C}_3$ - C_8 -Cycloalkylen)- C_7H_{2y} - bedeutet; R_5 unabhängig die gleiche Bedeutung wie R_4 hat oder lineares C_3 - C_{18} -Alkyl darstellen; R_6 für lineares oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl steht; x ganze Zahlen von 3 bis 5 bedeutet; y ganze Zahlen von 1 bis 6 bedeutet; R_a und R_b unabhängig voneinander H, C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Benzyl oder Phenyl darstellen; mit den Massgaben, dass n in den Gruppen $(\text{Y}_1)_n$ - R_1 für 0 steht, wenn R_2 H bedeutet; dass in Formel I höchstens zwei Y_1 der $(\text{Y}_1)_n$ -Gruppen O bedeuten sowie n in den anderen $(\text{Y}_1)_n$ -Gruppen für 0 steht; dass in Formel Ia höchstens ein Y_1 der $(\text{Y}_1)_n$ -Gruppen O bedeutet sowie n in der anderen $(\text{Y}_1)_n$ -Gruppe für 0 steht; und dass n in der Gruppe $(\text{Y}_2)_n$ - für 0 steht, wenn R_3 eine direkte Bindung bedeutet.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Y für O steht.
3. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Y_2 für O steht.
4. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R um C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy handelt.
5. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R um C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy handelt.
6. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R für H steht.
7. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Substituenten Alkyl und Alkoxy um Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy handelt.
8. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 als Alkyl lineares C_1 - C_4 -Alkyl ist.
9. Verbindungen gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 Methyl oder Ethyl ist.
10. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 als Aryl Phenyl bedeutet.

11. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass beide Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ für $-(CH_2)_x$ stehen, worin x 4 oder 5 bedeutet.
12. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 für H, Methyl oder Ethyl steht.
13. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 Ethyl oder Methyl oder die beiden Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ zusammen Pentamethylen bedeuten, n in der Gruppe $-(Y_1)_n-R_2$ für 0 steht, R_2 Methyl oder H darstellt und R für H steht.
14. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Gruppe $-(Y_1)_n-R_2$ Y_1 für O, n für 1 und R_2 für H stehen.
15. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Gruppe $-(Y_1)_n-R_2$ Y_1 für O, n für 1 und R_2 für H stehen, und n in den Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ für 0 steht.
16. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 als Alkylen 1 bis 4 C-Atome enthält.
17. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 Ethylen darstellt, oder R_3 eine direkte Bindung ist und n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 0 steht.
18. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 verzweigtes C_4 - C_{10} -Alkylen darstellt.
19. Verbindungen gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 2,2-Dimethyl-1,4-butylen, 2,2-Dimethyl-1,5-pentyl, 2,2,3- oder 2,2,4-trimethyl-1,5-pentyl, 2,2-Dimethyl-1,6-hexyl, 2,2,3- oder 2,2,4- oder 2,2,5-Trimethyl-1,6-hexyl, 2,2-Dimethyl-1,7-heptyl, 2,2,3- oder 2,2,4- oder 2,2,5- oder 2,2,6-Trimethyl-1,7-heptyl, 2,2-Dimethyl-1,8-octyl, 2,2,3- oder 2,2,4- oder 2,2,5- oder 2,2,6- oder 2,2,7-Trimethyl-1,8-octyl darstellt.
20. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 als Arylen Phenylen ist, insbesondere in Orthostellung zur XCN-Gruppe substituiertes Phenylen ist.
21. Verbindungen gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 als Arylen 1-Methyl-2,4-phenyl, 1,5-Dimethyl-2,4-phenyl, 1-Methoxy-2,4-phenyl oder 1-Methyl-2,7-naphthyl darstellt.
22. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 als Aralkylen Phenylalkyl mit 1 bis 6 C-Atomen in der Alkylengruppe darstellt.
23. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 als Cycloalkylen unsubstituiertes oder mit Methyl substituiertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl darstellt.
24. Verbindungen gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 1,3-Cyclopentyl, 1,3- oder 1,4-Cyclohexyl, 4-Methyl-1,3-cyclopentyl, 4-Methyl-1,3-cyclohexyl, 4,4-Dimethyl-1,3-cyclohexyl, 3-Methyl- oder 3,3-Dimethyl-1,4-cyclohexyl, 3,5-Dimethyl-1,3-cyclohexyl, oder 2,4-Dimethyl-1,4-cyclohexyl darstellt.
25. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 als Cycloalkylen- C_7H_{12} - Cyclohexyl- C_7H_{12} - bedeutet, das unsubstituiert oder mit 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist.
26. Verbindungen gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe $-C_7H_{12}$ -Methylen bedeutet.
27. Verbindungen gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 Cyclopent-1-yl-3-methyl, 3-Methyl-cyclopent-1-yl-3-methyl, 3,4-Dimethyl-cyclopent-1-yl-3-methyl, 3,4,4-Trimethyl-cyclopent-1-yl-3-methyl, Cyclohex-1-yl-3- oder -4-methyl, 3- oder 4- oder 5-Methyl-cyclohex-1-yl-3- oder -4-methyl, 3,4- oder 3,5-Dimethyl-cyclohex-1-yl-3- oder -4-methyl, 3,4,5- oder 3,4,4- oder 3,5,5-Trimethyl-cyclohex-1-yl-3- oder -4-methyl darstellt.
28. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 als $-C_7H_{12}$ -Cycloalkyl- C_7H_{12} - $-C_7H_{12}$ -Cyclohexyl- C_7H_{12} - bedeutet, das unsubstituiert oder mit 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist.

29. Verbindungen gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe $-C_yH_{2y}-$ für Methylen steht.

30. Verbindungen gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 Cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen, 3- oder 4- oder 5-Methyl-cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen, 3,4- oder 3,5-Dimethyl-cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen, 3,4,5- oder 3,4,4- oder 3,5,5-Trimethyl-cyclohexan-1,3- oder -1,4-dimethylen bedeutet.

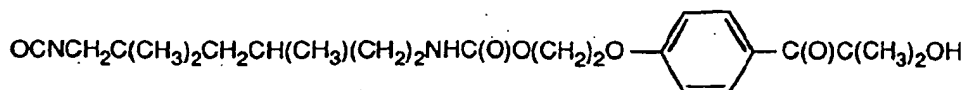
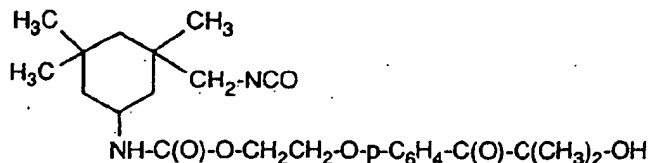
31. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_5 als lineares Alkylen 3 bis 12 C-Atome enthält.

32. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 und R_5 in α - oder besonders β -Stellung zur XCN-Gruppe verzweigtes Alkylen, oder in mindestens einer α -Stellung wie definiert substituierte cyclische Kohlenwasserstoffreste darstellen.

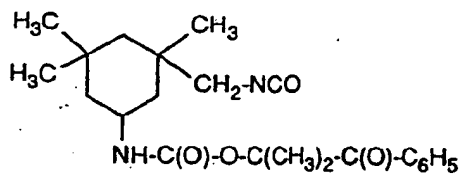
33. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Verbindungen der Formeln I und Ia um solche handelt, worin in den Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ n für 0 steht, X, Y, Y_2 und Y_1 in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n$ je O bedeuten, n in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n$ für 0 oder 1 steht, R_1 C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl bedeuten oder die Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ zusammen Tetramethylen oder Pentamethylen darstellen, R_2 C_1 - C_4 -Alkyl oder H darstellt, R Wasserstoff bedeutet, n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 0 oder 1 steht, R_3 lineares oder verzweigtes C_2 - C_4 -Alkylen darstellt oder eine direkte Bindung bedeutet, wobei n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 0 steht, R_4 verzweigtes C_5 - C_{10} -Alkylen, Phenylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenylen, Benzylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Benzylen, Cyclohexylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen, Cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$ oder $-C_yH_{2y}$ -Cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$ oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$ oder $-C_yH_{2y}$ -Cyclohexyl- $C_yH_{2y}-$ bedeutet, R_5 die für R_4 angegebenen Bedeutungen hat oder lineares C_3 - C_{10} -Alkylen darstellt, und y für 1 oder 2 steht.

34. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Verbindungen der Formeln I und Ia um solche handelt, worin in den Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ und $-(Y_2)_n$ n für 0 steht, X, Y, Y_2 und Y_1 in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n$ je O bedeuten, n in der Gruppe $R_2-(Y_1)_n$ für 0 oder 1 steht, R_1 Methyl oder Phenyl bedeutet oder die Gruppen $R_1-(Y_1)_n$ zusammen Pentamethylen darstellen, R_2 Methyl oder H darstellt, R Wasserstoff bedeutet, n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 1 steht und R_3 Ethylen darstellt oder n in der Gruppe $-(Y_2)_n$ für 0 steht und R_3 eine direkte Bindung bedeutet, R_4 verzweigtes C_6 - C_{10} -Alkylen, Phenylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Phenylen, Benzylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Benzylen, Cyclohexylen oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexylen, Cyclohexyl- CH_2- oder mit 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl- CH_2- bedeutet, und R_5 die für R_4 angegebenen Bedeutungen hat oder lineares C_5 - C_{10} -Alkylen darstellt.

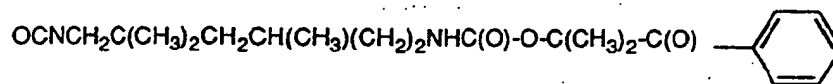
35. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um solche der Formeln



5

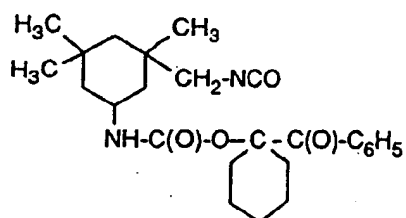


10

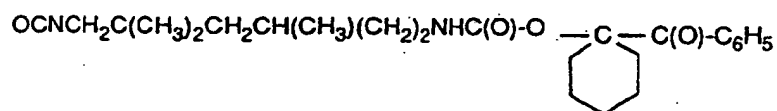


15

20

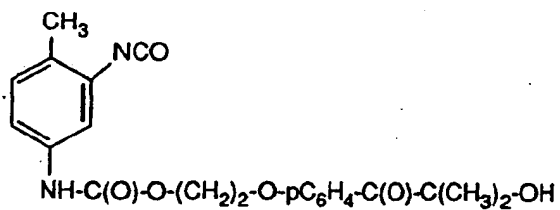


25



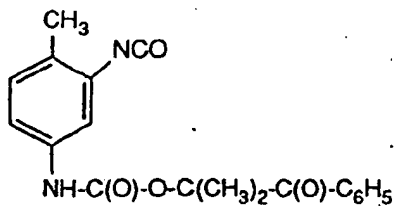
30

35



40

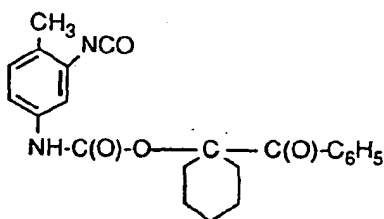
45



50

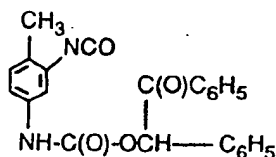
55

5



10

15

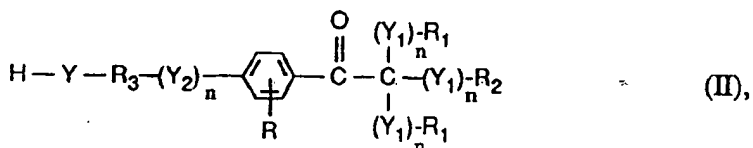


handelt.

20

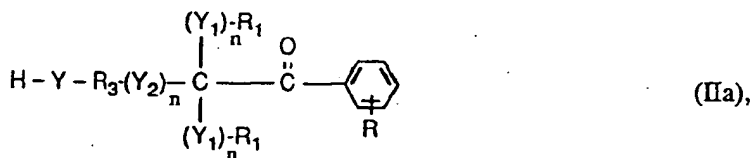
36. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formeln I und Ia, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II oder IIa

25



30

35



40

worin Y, Y₁, Y₂, R, R₁, R₂, R₃ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, in einem inerten organischen Lösungsmittel mit einem Diisocyanat der Formel III oder IIIa oder einem solchen gegebenenfalls monoverkapten Diisocyanat,

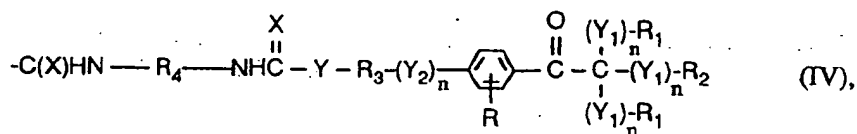


worin R₄, R₅ und X die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt.

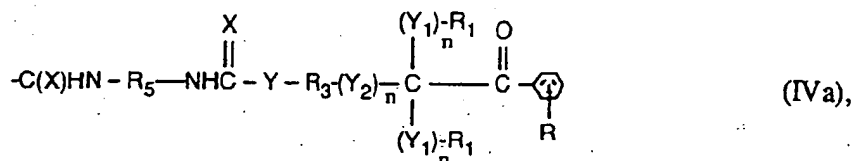
45

37. Oligomere oder Polymere mit an das Oligomer- oder Polymerrückgrat gegebenenfalls über eine Brückengruppe gebundenen H-aktiven Gruppen -OH und/oder -NH-, oder mit im Oligomer- oder Polymerrückgrat gebundenen H-aktiven -NH-Gruppen, deren H-Atome teilweise oder vollständig durch Reste der Formeln IV und/oder IVa

50

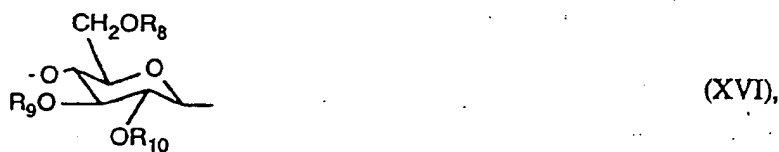


55

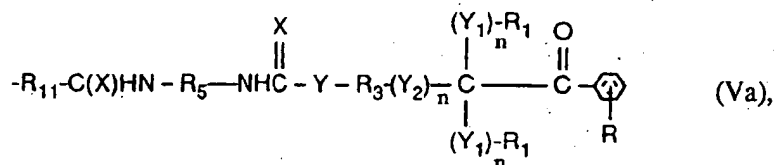
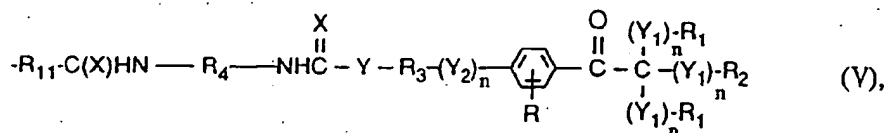


substituiert sind, worin $R, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, X, Y, Y_1, Y_2$ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

38. Oligomere oder Polymere gemäss Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomeren ein mittleres Molekulargewicht von 300 bis 10 000 Dalton und die Polymeren ein mittleres Molekulargewicht von mehr als 10 000 bis 1 000 000 aufweisen.
39. Oligomere oder Polymere gemäss Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Oligomeren und Polymeren mit H-aktiven Gruppen um natürliche oder synthetische Oligomere handelt.
40. Oligomere oder Polymere gemäss Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Cyclodextrine, Stärke, Hyaluronsäure, deacetylierte Hyaluronsäure, Chitosan, Trehalose, Cellobiose, Maltotriose, Maltohexaose, Chitohexaose, Agarose, Chitin 50; Amylose, Glucane, Heparin, Xylan, Pectin, Galactan, Glycosaminoglycane, Dextran, aminiertes Dextran, Cellulose, Hydroxyalkylcellulosen, Carboxylalkylcellulosen, Heparin, Fucoidan, Chondroinsulfat, sulfatierte Polysaccharide, Mucopolysaccharide, Gelatine, Collagen, Albumin, Globulin, Bilirubin, Ovalbumin, Keratin, Fibronectin oder Vitronectin, Pepsin, Trypsin oder Lysozym handelt.
41. Oligomere oder Polymere gemäss Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den synthetischen Oligomeren und Polymeren um verseifte Polymerisate von Vinylestern oder -ethern (Polyvinylalkohol) hydroxylierte Polydiolefine wie z.B. Polybutadien, Polyisopren oder Chloropren; Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide oder Polymethacrylamide mit Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylresten in der Estergruppe oder Amidgruppe; Polysiloxane mit Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylgruppen; Polyether aus Epoxiden oder Glycidylverbindungen und Diolen; Polyvinylpheno-le oder Copolymere von Vinylphenol und olefinischen Comonomeren; sowie Copolymerisate von mindestens einem Monomer aus der Gruppe Vinylalkohol, Hydroxyalkyl oder Aminoalkyl enthaltenden Acry-laten, Methacrylaten, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, hydroxylierten Diolefinen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren wie z.B. Vinylpyrrolidon, Acrylnitril, Olefinen, Diolefinen, Vi-nylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Styrol, α -Methylstyrol, Vinylethern und Vinylestern; Polyoxaalkylene mit endständigen OH- oder Aminoalkyloxygruppen handelt.
42. Oligomere oder Polymere gemäss Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Cyclodextrine mit insgesamt 6 bis 8 einen Ring bildenden Glucosestruktureinheiten oder Hydroxyalkyl- oder Aminoal-kylderivaten oder Glucose- oder Maltose-substituierten Derivaten handelt, wovon mindestens eine Struk-tureinheit der Formel XVI entspricht,



worin R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander H, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Acyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder C₂-C₁₀-Aminoalkyl bedeuten, und mindestens einer der Reste R₈, R₉ und R₁₀ einen Rest der Formeln V und/oder Va

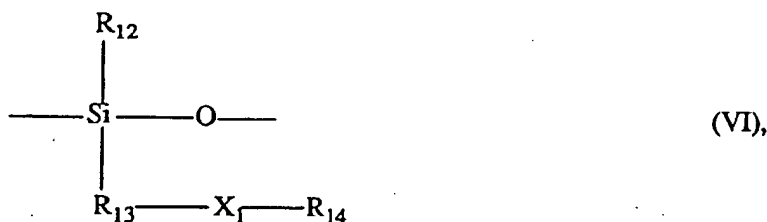


darstellen, worin R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, X, Y, Y₁, Y₂ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und R₁₁ eine direkte Bindung, -(C₁-C₄-Alkylen-O)- oder -(C₂-C₁₀-Alkylen-NH)- darstellt.

43. Oligomere oder Polymere gemäss Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Oligo- und Polysiloxane mit OH- oder NH₂-Gruppen in Endgruppen oder Seitenketten handelt, deren H-Atome mit einem Photoinitiator gemäss Anspruch 1 substituiert sind.

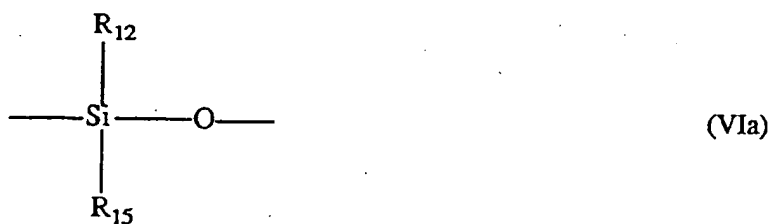
44. Oligomere oder Polymere gemäss Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Oligomere und Polymere handelt, die

a) 5 bis 100 Mol-% Strukturelemente der Formel VI

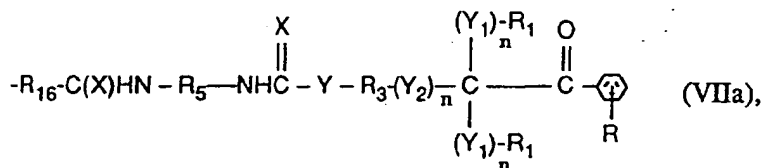
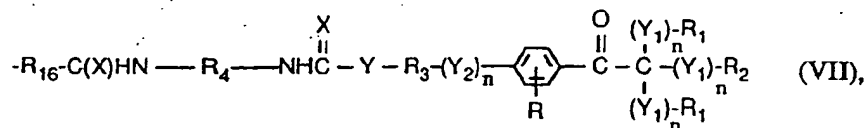


und

b) 95 bis 0 Mol-% Strukturelemente der Formel VIa

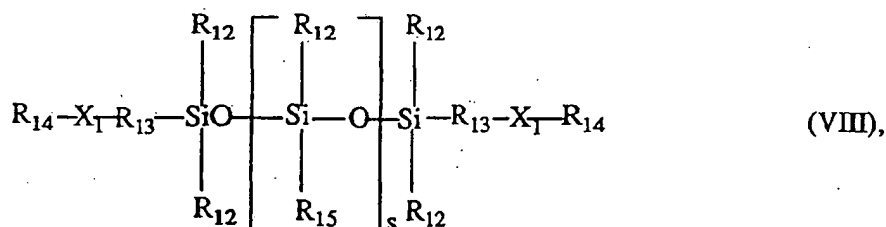


enthalten, bezogen auf das Oligomer oder Polymer, worin R₁₂ gegebenenfalls mit F substituiertes C₁-C₄-Alkyl, Vinyl, Allyl oder Phenyl, bevorzugt Methyl darstellt, R₁₃ C₂-C₆-Alkylen, bevorzugt 1,3-Propylen bedeutet, R₁₅ die Bedeutung von R₁₂ hat oder -R₁₃-X₁-H oder -R₁₃-X₁-R₁₆-H darstellt, X₁ für -O- oder -NH- steht, und R₁₄ für einen Rest der Formeln VII oder VIIa steht,

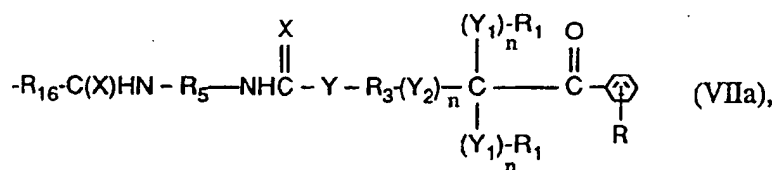
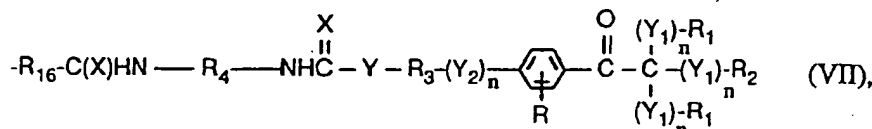


worin R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , X , Y , Y_1 , Y_2 und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und R_{16} eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-C(O)-(CHOH)_r-CH_2-O-$ darstellt, worin r für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht.

45. Oligomere oder Polymere gemäss Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um oligomere oder polymere Siloxane der Formel VIII handelt,



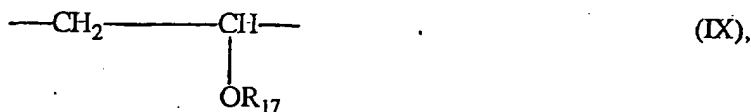
worin R_{12} gegebenenfalls mit F substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, Vinyl, Allyl oder Phenyl, darstellt, R_{13} C_2 - C_6 -Alkylen bedeutet, R_{15} die Bedeutung von R_{12} hat oder $-R_{13}-X_1-H$ oder $-R_{13}-X_1-R_{16}-H$ darstellt, X_1 für $-O-$ oder $-NH-$ steht, und R_{14} für einen Rest der Formeln VII oder VIIa



steht, worin R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , X , Y , Y_1 , Y_2 und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und R_{16} eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-C(O)-(CHOH)_r-CH_2-O-$ darstellt, worin r für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht.

46. Oligomere oder Polymere gemäss Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Oligomere und Polymere handelt, welche

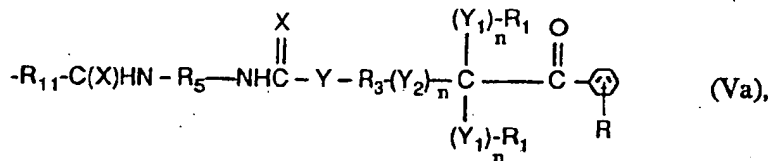
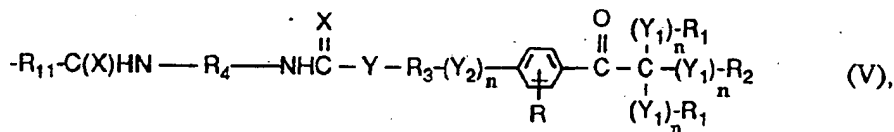
a) 5 bis 100 Mol-% Struktureinheiten der Formel IX



und b) 95 bis 0 Mol-% Struktureinheiten der Formel X



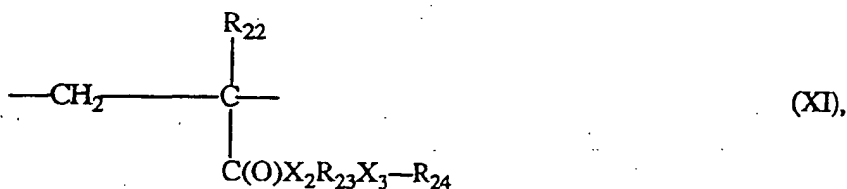
enthalten, worin R_{17} einen Rest der Formel V oder Va



darstellt, worin R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , X , Y , Y_1 , Y_2 und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und R_{11} eine direkte Bindung, $\text{---(C}_1\text{---C}_4\text{---Alkylen---O)---}$ oder $\text{---(C}_2\text{---C}_{10}\text{---Alkylen---NH)---}$ darstellt; R_{18} für H , $\text{C}_1\text{---C}_6\text{---Alkyl}$, ---COOR_{21} oder ---COO^\ominus steht, R_{19} H , F , Cl , CN oder $\text{C}_1\text{---C}_6\text{---Alkyl}$ bedeutet, und R_{20} H , OH , $\text{R}_{11}\text{---H}$, F , Cl , CN , $\text{R}_{21}\text{---O---}$, $\text{C}_1\text{---C}_{12}\text{---Alkyl}$, ---COO^\ominus , ---COOR_{10} , ---OCO---R_{10} , Methylphenyl oder Phenyl darstellt, wobei R_{21} $\text{C}_1\text{---C}_{18}\text{---Alkyl}$, $\text{C}_5\text{---C}_7\text{---Cycloalkyl}$, $\text{(C}_1\text{---C}_{12}\text{---Alkyl)---C}_5\text{---C}_7\text{---cycloalkyl}$, Phenyl, $\text{(C}_1\text{---C}_{12}\text{---Alkyl)---phenyl}$, Benzyl oder $\text{(C}_1\text{---C}_{12}\text{---Alkyl)benzyl}$ darstellt.

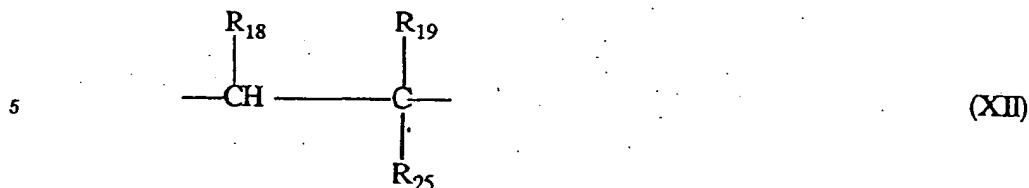
47. Oligomere oder Polymere gemäss Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Oligomere und Polymere handelt, welche

a) 5 bis 100 Mol-% Struktureinheiten der Formel XI



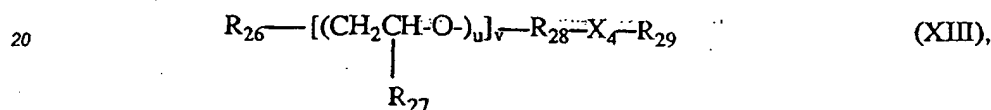
und

b) 95 bis 0 Mol-% Struktureinheiten der Formel XII



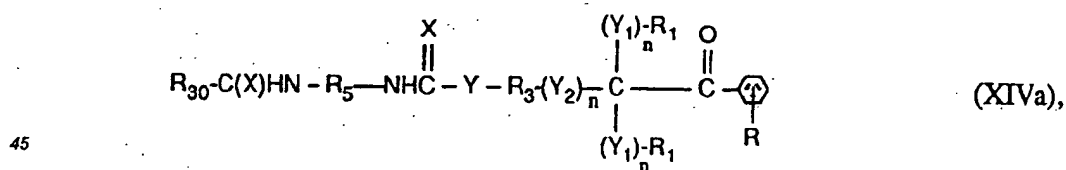
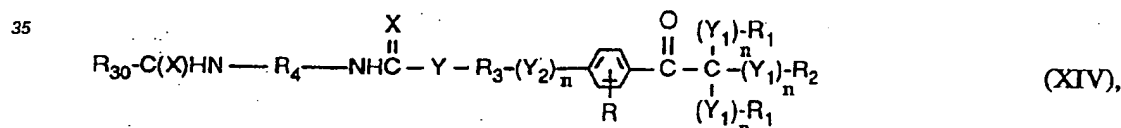
10 enthalten, worin R_{22} H oder Methyl bedeutet, X_2 und X_3 unabhängig voneinander -O- oder -NH- darstellen, R_{23} für $-(\text{CH}_2)_c-$ steht und c ganze Zahlen von 2 bis 12; vorzugsweise 2 bis 6 bedeutet, R_{24} einen Rest der Formeln VII oder VIIa darstellt, R_{18} und R_{19} die in Anspruch 46 angegebenen Bedeutungen haben; und R_{25} die gleiche Bedeutung wie R_{20} hat oder $-\text{C}(\text{O})\text{X}_2\text{R}_{23}\text{X}_3\text{H}$ bedeutet.

15 48. Oligomere oder Polymere gemäss Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Polyoxaalkylenoxide der Formel XIII mit gleichen oder verschiedenen wiederkehrenden Struktureinheiten $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{R}_{27})\text{-O}]_v-$ handelt,

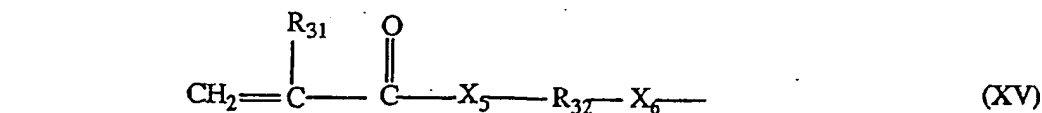


25 worin R_{26} die Gruppe $\text{R}_{29}\text{-X}_4\text{-}$ darstellt oder der v-wertige Rest eines Alkohols oder Polyols mit 1 bis 20 C-Atomen ist, R_{27} H, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$, vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und insbesondere bevorzugt Methyl bedeutet, R_{28} zusammen mit X_4 eine direkte Bindung oder R_{28} $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, vorzugsweise $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ und insbesondere bevorzugt 1,3-Propylen darstellt, X_4 für -O- oder -NH- steht, R_{29} einen Rest der Formeln VII oder VIIa bedeutet, u für einen Zahlenwert von 3 bis 10 000 steht, und v eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet.

30 49. Verbindungen der Formeln XIV oder XIVa,



45 worin X, Y, Y_1 , Y_2 , R, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und R_{30} für einen Rest der Formel XV steht,



worin R_{31} H oder Methyl bedeutet, R_{32} verzweigtes und oder lineares $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ darstellt und X_5 und X_6 unabhängig voneinander für -O- oder -NH- stehen.

50. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung, enthaltend
 - a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare oder photovernetzbbare Verbindung, und
 - b) eine wirksame Initiatormenge mindestens einer Verbindung der Formeln I, Ia, XIV, XIVa oder Oligomeren oder Polymeren mit Strukturelementen der Formeln IV und IVa.
51. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäss Anspruch 50, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Komponente b) in einer Menge von 0,001 bis 70 Gew.-% enthalten sind, bezogen auf die Komponente a).
52. Material aus (a) einem anorganischen oder organischen Substrat, auf dessen Oberfläche (b) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formeln I oder Ia, wie in Anspruch 1 definiert, gebunden ist, die über O-Atome, S-Atome, N-C₁-C₆Alkyl-Gruppen oder NH-Gruppen und die Isocyanatgruppe der Photoinitiatoren fest mit dem Substrat verbunden ist.
53. Material gemäss Anspruch 52 aus einem transparenten organischen Basismaterial, bei dem es sich um einen ophthalmischen Formkörper, insbesondere um eine Kontaktlinse handelt.
54. Material gemäss Anspruch 52, dadurch gekennzeichnet, dass es auf der Photoinitiatorschicht zusätzlich (c) eine dünne äussere Polymerschicht aufweist, die durch Aufbringen einer dünnen Schicht aus photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Substanzen auf der mit Photoinitiatorresten versehenen Substratoberfläche und Polymerisation der Schicht aus ethylenisch ungesättigten Substanzen durch Bestrahlen vorzugsweise mit UV-Strahlung erhältlich ist.
55. Material gemäss Anspruch 54, bei dem es sich um eine Kontaktlinse handelt.
56. Verfahren zur Modifizierung von Oberflächen anorganischer oder organischer Substrate, die H-aktive HO-, HS-, -HN-C₁-C₆Alkyl-Gruppen oder -NH₂-Gruppen enthalten, umfassend die Schritte
 - a) Aufbringen einer dünnen Schicht aus Photoinitiatoren mindestens einer Verbindung der Formeln I und Ia auf dem Substrat,
 - b) gegebenenfalls unter Erwärmen des beschichteten Materials Binden der Photoinitiatoren und Abwaschen des überschüssigen Photoinitiators,
 - c) Aufbringen einer dünnen Schicht aus photopolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Substanzen auf der mit Photoinitiatorresten versehenen Substratoberfläche, und
 - d) Polymerisation der Schicht aus ethylenisch ungesättigten Substanzen durch Bestrahlen vorzugsweise mit UV-Strahlung.
57. Kontaktlinse aus (a) einem transparenten organischen Basismaterial mit funktionellen Gruppen, und (b) einer dünnen Schicht auf der Oberfläche aus (b1) mindestens einem Photoinitiator der Formeln I oder Ia und (b2) einem Pflropfpolymer, gebildet durch Photopolymerisation eines nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Olefins.
58. Kontaktlinse enthaltend ein Oligomer oder Polymer gemäss Anspruch 37 und eine dünne äussere Schicht auf mindestens einem Teil der Oberfläche aus einem Pflropfpolymer, gebildet durch Photopolymerisation eines nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Olefins.
59. Kontaktlinse enthaltend ein Oligomer oder Polymer gemäss Anspruch 38 und eine dünne äussere Schicht auf mindestens einem Teil der Oberfläche aus einem Pflropfpolymer, gebildet durch Photopolymerisation eines nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Olefins.
60. Kontaktlinse enthaltend ein Oligomer oder Polymer gemäss Anspruch 39 und eine dünne äussere Schicht auf mindestens einem Teil der Oberfläche aus einem Pflropfpolymer, gebildet durch Photopolymerisation eines nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Olefins.
61. Kontaktlinse enthaltend ein Oligomer oder Polymer gemäss Anspruch 40 und eine dünne äussere Schicht auf mindestens einem Teil der Oberfläche aus einem Pflropfpolymer, gebildet durch Photopolymerisation eines nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Olefins.
62. Kontaktlinse enthaltend ein Oligomer oder Polymer gemäss Anspruch 41 und eine dünne äussere Schicht auf mindestens einem Teil der Oberfläche aus einem Pflropfpolymer, gebildet durch Photopolymerisation

eines nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Olefins.

- 5 63. Kontaktlinse enthaltend ein Oligomer oder Polymer gemäss Anspruch 42 und eine dünne äussere Schicht auf mindestens einem Teil der Oberfläche aus einem Pflropfpolymer, gebildet durch Photopolymerisation eines nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Olefins.
64. Kontaktlinse enthaltend ein Oligomer oder Polymer gemäss Anspruch 43 und eine dünne äussere Schicht auf mindestens einem Teil der Oberfläche aus einem Pflropfpolymer, gebildet durch Photopolymerisation eines nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Olefins.
- 10 65. Kontaktlinse enthaltend ein Oligomer oder Polymer gemäss Anspruch 44 und eine dünne äussere Schicht auf mindestens einem Teil der Oberfläche aus einem Pflropfpolymer, gebildet durch Photopolymerisation eines nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Olefins.
- 15 66. Kontaktlinse enthaltend ein Oligomer oder Polymer gemäss Anspruch 45 und eine dünne äussere Schicht auf mindestens einem Teil der Oberfläche aus einem Pflropfpolymer, gebildet durch Photopolymerisation eines nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Olefins.
- 20 67. Kontaktlinse enthaltend ein Oligomer oder Polymer gemäss Anspruch 46 und eine dünne äussere Schicht auf mindestens einem Teil der Oberfläche aus einem Pflropfpolymer, gebildet durch Photopolymerisation eines nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Olefins.
- 25 68. Kontaktlinse enthaltend ein Oligomer oder Polymer gemäss Anspruch 47 und eine dünne äussere Schicht auf mindestens einem Teil der Oberfläche aus einem Pflropfpolymer, gebildet durch Photopolymerisation eines nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Olefins.
- 30 69. Kontaktlinse enthaltend ein Oligomer oder Polymer gemäss Anspruch 48 und eine dünne äussere Schicht auf mindestens einem Teil der Oberfläche aus einem Pflropfpolymer, gebildet durch Photopolymerisation eines nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Olefins.
- 35 70. Kontaktlinse enthaltend ein Oligomer oder Polymer aus einer Verbindung gemäss Anspruch 49 und eine dünne äussere Schicht auf mindestens einem Teil der Oberfläche aus einem Pflropfpolymer, gebildet durch Photopolymerisation eines nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Olefins.
71. Polymer erhältlich durch Photopolymerisation oder Photovernetzung einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 50.
- 40 72. Polymer gemäss Anspruch 71, auf dessen Oberfläche eine dünne Schicht eines Pflropfpolymer aufgebracht ist, gebildet durch Photopolymerisation eines nichtflüchtigen oder schwerflüchtigen Olefins.
73. Ophthalmischer Formkörper, insbesondere Kontaktlinse, aus einem Polymer gemäss Anspruch 72.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 81 0380

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 556 (C-664) 11. Dezember 1989 & JP-A-01 230 603 (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 14. September 1989 * Zusammenfassung *	1-73	G03F7/031 C07C271/20 C08F2/50 C08B37/16 C08F8/30 G02B1/04
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, no. 22, 27. November 1978, Columbus, Ohio, US; abstract no. 180747, MASLYUK, A. F. ET AL 'Synthesis of oligourethanes capable of polymerization and properties of polyurethanes based on them' * Zusammenfassung * & PLAST. MASSY (1978), (8), 10-12 CODEN: PLMSAI; ISSN: 0554-2901, 1978	1-73	
X	EP-A-0 281 941 (MERCK PATENT G.M.B.H) * Seite 4, Zeile 13 - Seite 5, Spalte 13 * * Seite 5, Zeile 35 - Zeile 45 * * Seite 16, Zeile 8 - Zeile 27 *	1-73	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G03F C07C C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18. Oktober 1994	
		Prüfer Pauwels, G	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p>		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	

EPO FORM 1500 (11.12.1993)

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**